

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM SORPCE ANORGANICKÝCH NUTRIENTŮ NA LIGNITU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

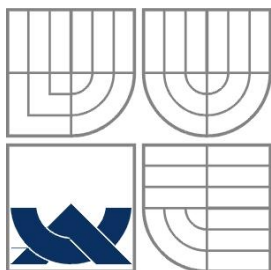
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN VAHALA

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM SORPCE ANORGANICKÝCH NUTRIENTŮ NA LIGNITU

STUDY ON SORPTION OF INORGANIC NUTRIENTS ON LIGNITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN VAHALA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR SEDLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2012

ABSTRAKT

Přestože lignit představuje cennou chemickou surovinu, i v současnosti je využíván převážně jako palivo v energetickém průmyslu. Tato aplikace je z ekonomického i ekologického hlediska nevhodná. Předložená bakalářská práce se proto zaměřuje na sorpční schopnosti lignitu se zvláštním důrazem na možnosti jejich využití v jeho alternativních, převážně zemědělských, aplikacích. V experimentální části práce byla podrobně studována sorpce a desorpce modelových anorganických živin (konkrétně dusičnanů a fosforečnanů jako hlavních složek standardních anorganických hnojiv). Výsledky těchto experimentů poskytují bližší představu o možnostech využití lignitu jako nosiče těchto živin nebo jako organického doplňku klasických NPK zemědělských hnojiv.

ABSTRACT

Although lignit represents a valuable chemical substrate, it has been utilized mostly as a fuel in energetic industry. This application is not cost-effective at all and provides a negative ecological impact. Therefore, this bachelor thesis focuses on sorption properties of lignite utilizable in its alternative, mostly agricultural applications. Experimental part of the work deals with sorption and desorption of model inorganic nutrients (nitrates and phosphates as main components of standard inorganic fertilizers). Results of the experiments provides closer view on an application potential of lignite as a carrier of these nutrients or as an organic supplement to traditional NPK agricultural fertilizers.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lignit, sorpce, anorganické nutrienty, Freundlichova a Langmuirova adsorpční izoterma, průtoková coulometrie

KEYWORDS

Lignite, sorption, inorganic nutrients, Freundlich and Langmuir adsorption isotherm, flow-through coulometry

Citace

VAHALA, J.: Studium sorpce anorganických nutrientů na lignitu. Brno, 2012. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

Tímto chci poděkovat mému vedoucímu práce Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za vstřícnost a rady při psaní bakalářské práce. Dále paní doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za pomoc při experimentálním měření. Děkuji také rodině a přátelům, kteří mě podporovali v tomto úsilí.

© Jan Vahala, 2012.

Tato práce vznikla jako školní dílo na Vysokém učení technickém v Brně, Fakultě chemické. Práce je chráněna autorským zákonem a její užití bez udělení oprávnění autorem je nezákonné, s výjimkou zákonem definovaných případů.

Obsah

Obsah	4
Úvod	5
1 TEORETICKÁ ČÁST	6
1.1 Lignit	6
1.1.1 Obecná charakteristika lignitu	6
1.1.2 Složení a struktura lignitu	6
1.1.3 Výskyt a zásoby lignitu	8
1.1.4 Aplikační potenciál lignitu	11
1.2 Průmyslové a zemědělské sorbenty	12
1.2.1 Úvod do teorie sorpčních procesů	13
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	17
2.1 Sorpce na lignitu	17
2.2 Sorpce anorganických nutrientů	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1 Použité chemikálie	21
3.2 Použité přístroje	21
3.3 Postupy experimentů	21
3.3.1 Sorpce dusičnanů na lignitu	21
3.3.2 Sorpce fosforečnanů na lignitu	23
4 Výsledky a diskuze	24
4.1 Sorpce dusičnanů na lignit	24
4.1.1 Stanovení sorpční izotermy průtokovou coulometrií	24
4.1.2 Stanovení sorpční izotermy metodou iontově selektivní elektrody	28
4.1.3 Vliv sorpce na pH	29
4.1.4 Vliv sorpce na vodivost	31
4.2 Sorpce fosforečnanů na lignit	32
4.2.1 Stanovení sorpční izotermy průtokovou coulometrií a metodou UV-VIS	32
4.2.2 Vliv sorpce na pH	37
4.2.3 Vliv sorpce na vodivost	37
5 Závěr	39
Literatura	40
Seznam příloh	42

Úvod

S celosvětovým vývojem naší společnosti dochází k nárůstu spotřeby energie, která je z největší části produkována spalováním fosilních paliv. Zásoby těchto energetických surovin jsou limitovány s nemožností jejich obnovy. V dnešní době poptávka po těchto zdrojích kriticky narůstá a lze v blízké budoucnosti očekávat jejich absolutní vyčerpání. Zároveň je třeba podotknout, že některé z těchto nerostných surovin jsou jako paliva v energetickém průmyslu méně kvalitní. Příkladem méně kvalitního paliva je lignit, jehož spalováním se vyprodukuje malé množství energie a značné množství polutantů do ovzduší, což má kritický dopad na životní prostředí. V posledních letech proto započaly rozsáhlé výzkumy, které se zabývaly jeho alternativnímu využití. Studií bylo zjištěno, že lignit má vysoký obsah huminových látek a vynikající sorpční vlastnosti, které přinášejí širokou škálu využití jako náhražka ekonomicky drahých sorbentů. Nejrozsáhlejší sorpční studie byly zaměřeny na aplikaci lignitu jako sorbent těžkých kovů a toxických látek z odpadních vod. Naproti tomu výzkumy zaměřené na využití sorpčního potenciálu lignitu v zemědělství jsou nedostatečné.

Díky této skutečnosti se v této práci věnuji možnostem využití lignitu jako nosiče anorganických živin pro aplikaci v zemědělství jakož to hnojiva. Tato práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Teoretická část zprvu popisuje obecný charakter a strukturu lignitu. Dále zde jsou zakomponovány informace o výskytu lignitu, jeho aplikačních možnostech (především jako sorbent) a vysvětlení mechanismus sorpčního procesu. V úplném závěru jsou doložené podklady o různých sorpčních výzkumech prováděných na lignitu a zároveň i sorpční studie daných anorganických nutrientů prováděné na jiných sorbentech. V experimentální části jsou obsaženy postupy všech provedených experimentů (příprava vzorku, měření pH, vodivosti atd.) a stanoveny výsledné parametry sorpční studie.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Lignit

1.1.1 Obecná charakteristika lignitu

Lignit je geologicky nejmladším druhem uhlí, které vznikalo určitým stupněm prouhelnění rostlinné fyto­masy do vysokého stupně dehydrogenovaného a současně deoxidovaného uhlí, čímž se řadí mezi tzv. kaustobiolity, jehož stupněm prouhelnění leží mezi rašelinou a hnědým uhlí. Z uhelně petrografického a geochemického hlediska jde o hnědouhelný hemityp, většinou xylitického¹ charakteru se zachovanými kmeny a většími či menšími úlomky dřeva [1]. Výhřevnost lignitu je menší než 4 165 kcal/kg, tj. 17 MJ/kg. Proto nemá tato surovina natolik efektivní využití v energetickém průmyslu jako např. černé uhlí, jehož výhřevnost je přibližně o 10 MJ/kg vyšší [2]. Z makroskopického hlediska je lignit v suchém stavu světle hnědý (viz. Obrázek 1), naopak ve vlhkém stavu se jeví jako tmavě hnědá hornina [3]. Významnou vlastností této horniny je přirozená sorpční schopnost, která je daná díky jeho specifickému složení.



Obrázek 1: Vzhled suchého lignitu

1.1.2 Složení a struktura lignitu

Díky jeho relativnímu mládí obsahuje lignit značné množství organických a anorganických látek v různém skupenství. Jedná se tedy o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami, velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhlíny původní

¹ vznikající z dřevité složky

mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty) a dále vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury. V jeho obsahu dále nalezneme makroskopické složky charakteristické jeho výskytem a zároveň partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků [4].

Materiálová struktura lignitu je poměrně komplikovaná, zahrnuje vláknité, destičkovité a různě prostorově symetricky i nesymetricky rozložené složky o různém stupni prouhelnění, mikro a makro rozptýlené příměsi, dále kapiláry, mikrotrhliny a vakuoly jakožto jeho vnitřní volný objem. Z hlediska chemického složení se lignit prezentuje jako složitý makromolekulární komplex polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných dusíkatými a sirnými skupinami, obsahující kyslíkatými články spojené hlavní řetězce, a především s vysokým zastoupením polyelektrolytů, které jsou příčinou specifických sorpčních schopností. Hlavní zástupce této složky představují huminové látky [4].

1.1.2.1 Huminové látky

Huminové látky (HL) jsou přírodní organické sloučeniny, které vznikají chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty a následnou syntetickou činností mikroorganismů. Jejím hlavním zdrojem pro průmyslové využití jsou kaustobiolity², z nichž je největší zastoupení v lignitu, rašelině a oxyhumolitu [4, 5]. Klíčovou složkou huminových látek představují huminové kyseliny, žlutohnědé či tmavohnědé látky, které se rozpouštějí v alkalických roztocích, z nichž se opět vylučují působením kyselin [6]. Struktura huminových kyselin je velmi rozmanitá a dosud ne zcela probádaná. Jsou charakteristické vysokou molekulovou hmotností, která se pohybuje v rozmezí 2 – 200 kDa. Jsou to látky nehydrolyzovatelné, peptizovatelné za normálních teplot a mají velkou odolnost vůči rozkladu. V roztocích se chovají jako lyofobní koloidy se značnou sorpční schopností. Vyznačují se vysokým obsahem vody, kterou nelze mechanicky odstranit [6].

Předpokládaná struktura těchto látek obsahuje řadu intramolekulárních i mezimolekulárních vodíkových vazeb, které způsobují zvýšení jejich stability a umožňují vytváření sekundárních a terciálních struktur [4]. Strukturně se liší podle původu, naleziště, ale i doby odběru vzorku, neboť huminové látky se chovají jako živý organismus a za vhodných podmínek mění svou strukturu [6].

Komplexní sorpční schopnost HL ke kationtům je dán heterogenním, polyelektrolytickým a polydisperzním charakterem HL, který je výsledkem přítomnosti různých funkčních skupin obsažených v celkové trojrozměrné struktuře jejich makromolekuly. Co se týče obsahu heteroatomů, tak nejvýznamnější sorpční schopnosti dávají kyslíky vázané v karboxylových a fenolických skupinách, zatímco heteroatomy dusíku a síry jsou v tomto ohledu méně významné. Celkový

² hořlavý organogenní sediment s vysokým obsahem organických látek, které mohou být pevné, kapalné nebo plynné povahy.

charakter vazebné interakce je dán kombinací specifické, elektrostatické i kovalentní interakce (tvorby komplexů a chelátů s funkčními skupinami HL) a nespecifické elektrostatické interakce kovového iontu s negativním nábojem na povrchu makromolekuly HL. Funkční skupiny HL vykazují vysokou afinitu k nerozpustné minerální fázi, hlavně k jílovým minerálům a oxidům. Funkční skupiny dále mohou vázat také organické látky antropogenního původu jako jsou pesticidy a herbicidy, které obsahují ve své molekule heterocyklické vazby s dusíkem, a dále např. polycyklické a chlorované aromatické uhlovodíky [7].

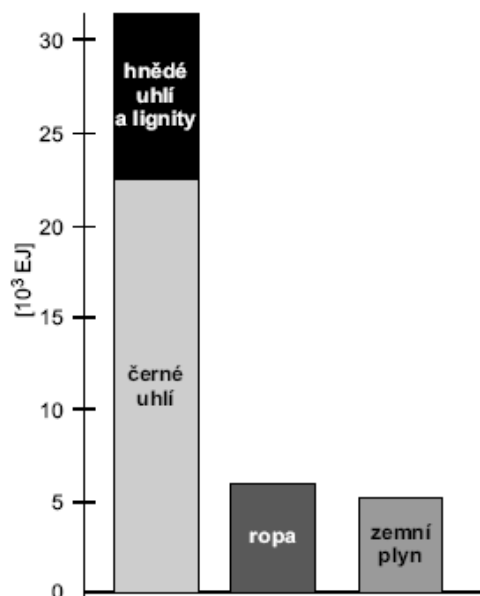
Z hlediska složení huminové látky představují směs huminů (nerozpustných ve vodě za žádného pH), fulvinových kyselin (zůstávají rozpuštěné i v kyselém prostředí, obsah uhlíku v jejich struktuře je nižší než cca 46 %), hymatomelanových kyselin (rozpustné v alkoholu a acetylbromidu, s obsahem uhlíku cca 60 %) a především huminových kyselin (rozpustných v alkáliích, ale nerozpustných v kyselinách, s obsahem uhlíku cca 57 %), které mají schopnost sorbovat těžké kovy vytvářením komplexů funkčními skupinami ($-\text{COOH}$; $-\text{C}=\text{O}$; $-\text{OH}$) vázanými na jejich povrchu [6].

1.1.2.2 Huminové kyseliny

Huminové kyseliny můžeme definovat jako látky s obsahem různých aromatických cyklů spojených alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sirnými můstky, mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. Také je můžeme popsat jako kyselé aromatické polymery, obsahující karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny ve své struktuře. Na těchto kyselinách získaných z jihomoravského lignitu bylo vědecky prokázáno, že podíl alifatických uhlovodíků klesá a naopak počet aromatických uhlovodíků roste s jejich klesající molekulovou hmotností. Zároveň bylo také zjištěno, že s klesající molekulovou hmotností narůstá obsah alifatických kyslíkatých C-O a C=O skupin [4].

1.1.3 Výskyt a zásoby lignitu

Světová zásoba hnědého uhlí a lignitu převyšuje zásoby ropy i zemního plynu (viz. Obrázek 2). Důležitým faktorem těchto zásob je ovšem jejich kvalita, která je především určena obsahem popela a vody. U míst s největšími zásobami hnědého uhlí, má uhlí nejvyšší obsah vody při nízkém obsahu popela a naopak u menších ložisek obsahuje uhlí nízké zastoupení vody a vysoký obsah popela. Při spalování hnědého uhlí nezpůsobuje obsah vody takové potíže, jako obsah popela, protože vypařování vody v průběhu spalovacího procesu se výhřevnost paliva zvyšuje, zatímco vlivem popela klesá [8].



Obrázek 2 Porovnání světové zásoby ropy a zemního plynu s uhlím

1.1.3.1 Lignit v ČR

V České republice máme tři nejvýznamnější ložiska hnědé uhlí (viz. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**) a to Jihočeskou pánev, Žitavskou pánev a Vídeňskou pánev, kterou se nadále budeme blíže zabírat.



Obrázek 3 Nejvýznamnější ložiska hnědé uhlí v ČR

Vídeňská pánev o celkové rozloze 320 km^2 leží v jižní části Moravy, kde zasahuje na území Rakouska a Slovenska. Nachází se zde dvě ekonomicky významné sloje se zásobou velmi slabě

prouhelněného hnědého uhlí, lignitu, kterými je kyjovská sloj a dubňanská sloj. Tyto sloje se označují jako jihomoravský lignitový revír (JLR), v níž je lignit rozložen od 0 do 260 m pod zemským povrchem [1, 9]. Zásoby kyjovské sloje jsou v dnešní době prakticky vytěženy, v jižně položené dubňanské sloji byl v posledních letech v provozu pouze jeden těžební důl v Mikulčicích, jehož produkované množství lignitu (roční těžba 460 000 t.) bylo především využíváno jako palivo pro hodonínskou tepelnou elektrárnu, ovšem také zde je momentálně těžba zastavena. Z ekonomického hlediska je využití mikulčického lignitu jako paliva značně neefektivní díky vysokého podílu vody a také relativně vysokému obsahu popela, díky čemuž se spalné teplo tohoto lignitu pohybuje v rozsahu 10 – 12 000 kJ/kg a jeho výhřevnost je o 2 000 kJ/kg nižší [1, 9, 10, 11].

Tabulka 1 Složení jihomoravského lignitu [11]

Složka	(hmot. %)
Voda	48-50
Popel	11,6-13,2
Hořlavina	39,1-40,3
Vodík	~2,15
Uhlík	25,91
Kyslík	10,92
Dusík	~0,32
Síra	0,81

1.1.3.2 Historie těžby lignitu na jižní Moravě

Těžba v jihomoravském lignitovém revíru má dlouhodobou tradici, která započala roku 1824 na dolech Herbert a Adolf-Stefan. Od započtení těžby do roku 1994 zde bylo vytěženo celkem více než 93 milionů tun lignitu.

Lignit byl před rokem 1945 používán převážně jako palivo v různých průmyslových závodech, k výrobě páry pro parní stroje, k pohonu elektrických generátorů a k otopu domácností. Inovativnímu využití lignitu se v této době věnovala firma Baťa, která vybudovala v JLR na Dole Tomáš úpravnické centrum lignitu, kde byla pozornost věnována především jeho úpravě a to zejména prostřednictvím odpaření části vody z jeho obsahu pomocí sušáren. V lignitu, který měl v obsahu 45 % vody, klesl obsah po vysušení na 12–15 %. Úbytek hmotnosti činil cca 40 % a výhřevnost vzrostla na 18,9 MJ/kg. Firma Baťa prováděla i jiné výzkumy k zušlechťování lignitu. Jedním z významných objevů bylo briketování lignitu, u něhož byla odstraněna xylitická složka [9]. Takto upravený a lisovaný lignit měl stejnou výhřevnost jako sušený lignit.

Po roce 1945 bylo rozhodnuto, že veškerý lignit bude spalován v tehdy nově vybudované hodonínské elektrárně. Sušení této suroviny a veškeré snahy o zušlechtění této suroviny firmou Baťa byly zastaveny.

Zájem o nové způsoby využití lignitu byl znovu obnoven až po roce 1989 na slovenské části Vídeňské pánve, kde proběhl výzkum alternativního využití lignitu pro jeho sorpční vlastnosti využitelné např. pro čištění odpadních vod nebo k zúrodnění půdy v zemědělství.

Společnost Lignit Hodonín, těžící na dole Mír v Mikulčicích, začala v roce 2006 dodávat vhodně upravený lignit jako patentovaný výrobek TERRA CLEAN [9]. Tento produkt obsahuje vysoký podíl huminových kyselin, což mu dává značný sorpční účinek využitelný např. k odstranění těžkých kovů z půdy a zároveň vede k příznivému ovlivnění teplotní dynamiky a vlhkostních poměrů v půdě.

1.1.4 Aplikační potenciál lignitu

1.1.4.1 Lignit jako palivo

Z celosvětové produkce hnědého uhlí se 96,4 % používá v energetickém průmyslu k výrobě tepelné a elektrické energie jeho spalováním, při kterém dochází k značnému vypouštění škodlivých emisí do ovzduší, jakými jsou převážně oxidy síry, oxidy dusíku, oxidy uhlíku a různé stopové prvky. Spalováním této suroviny závažně znečišťuje ovzduší, které má pak kritický dopad na celkové životní prostředí [19]. Lignit jako palivo je málo kvalitní, o čemž svědčí jeho malá výhřevnost, která je zapříčiněna jeho značným obsahem vody a prachu (viz. výše). Ze všech těchto důvodů je tento způsob užití velmi málo efektivní. Proto se v dnešní době k této aplikaci lignitu jako paliva vedou důležité a časté náměty při vědeckých diskuzích, na nichž se zabírají jeho alternativnímu neenergetickému využití [11, 12].

1.1.4.2 Neenergetické aplikace lignitu

Tato cenná chemická surovina, má díky svému specifickému složení a sorpčním schopnostem vysoký potenciál při uplatnění v podobě levného průmyslového sorbentu, který je v určité oblasti levnější náhražkou drahého aktivního uhlí [11]. Nejdůležitější sorpční úlohu lignitu zprostředkovává vysoký obsah huminových látek. Další sorpční aktivita lignitu vychází z jeho komplexní materialové struktury, kterou tento složitý makromolekulární systém získal při procesu transformace rostlinné fytohmoty. Tyto přirozené sorpční vlastnosti jsou způsobené chemickým složením, volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny), nerovnovážnou a nerovnoměrnou disipací napětí a také přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla [4, 11].

Ke konkrétním sorpčním aplikacím je vhodné lignit odpovídajícím způsobem upravit pro dosažení lepších vlastností, kterých příkladně docílíme drcením, sušením, tříděním podle velikosti částic atd., přičemž tyto předúpravy jsou často omezené rozsahem těžebních ložisek a především finančními prostředky [4].

Lignit jako sorbent má využití v mnoha oblastech:

- jako adsorbent pro fyzikální sorpci plynu, kapalin a roztoku.
- jako adsorbent pro chemisorpci těžkých kovů, aniontů a organických sloučenin schopných reagovat s volnými karboxylovými skupinami, fenolickými skupinami a vytvářet komplexy.
- jako složka směsných adsorbentů, ve kterých se uplatňuje vedle adsorpčních schopností především jeho elasticita.
- jako výchozí materiál pro sorpci toxických organických látek [4].

Významnou úlohu plní lignit při čištění odpadních vod, kde pohlcuje těžké kovy a polutanty. Obzvláště má značné využití v zemědělství při remediaci kontaminovaných půd bez nutnosti likvidace sorbentu. Lignit zde pevnou vazbou zamezí nebo aspoň výrazně zpomalí přístup kontaminantů k rostlinám a zároveň bude naopak výživně přispívat díky vysokému obsahu huminových látek. Lignit zde pak plní kombinovanou funkci sorbentu a hnojiva. V Indii je prováděn poměrně rozvinutý výzkum použití lignitu pro hnojivářské aplikace a to i dokonce ve spojení s biotechnologickými postupy, které slouží k zvýšení obsahu huminových látek v lignitu nebo k zlepšení lignitického hnojiva využitím mikroorganismů podporující fixaci dusíku a rozpouštění fosforu v půdě [11]. Z předcházejícího textu jednoznačně vyplývá, že lignitu se v současnosti otevírají široké možnosti uplatnění v oblasti produkce průmyslových a zemědělských sorbentů.

1.2 Průmyslové a zemědělské sorbenty

K sorpčním účelům se používají přírodní a syntetické materiály amorfni nebo mikrokrytalické struktury, které se vyznačují vysokou sorpční schopností. Plocha povrchu adsorbentů závisí na jejich struktuře, čím více pórů mají, tím mají větší plochu, která má velký vliv na povrchové reakce.

Hustota povrchu adsorbentů je řádově 10^6 m^{-1} a tomu odpovídá hodnota průměru pórů v jednotkách až desítkách nanometrů. Veškeré adsorbenty s výjimkou molekulárních sít zaujímají na svém povrchu póry o různých průměrech, jejichž velikosti závisí na technologickém postupu výroby daného sorbentu. Sorbent uplatnitelný v praxi musí dále vykazovat vysokou abrazivní odolnost, vysokou teplotní stabilitu a malý průměr pórů, které zvyšují přístupnou plochu povrchu a tedy kapacitu adsorpce [13, 14].

Na trhu se dnes objevuje velké množství sorbentů o různých specifických vlastnostech. Mezi nejrozšířenější sorbenty lze zařadit aktivní uhlí, silikagel, zeolity, aktivní oxid hlinitý, molekulární síta (přírodní či syntetické hlinitokřemičitany s velmi pravidelnou strukturou jemných pórů) a syntetické pryskyřice. Aktivní uhlí je nejčastěji používaný sorbent, který se vyznačuje mikro pórovitou strukturou (velikost póru kolem 1 nm) s extrémně velkou plochou specifického povrchu o hodnotě až $2\,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, díky čemuž může adsorbovat široké spektrum látek. Nejčastěji se využívá pro adsorpci organických sloučenin a také pro čištění odpadních plynů a vod.

Dalším velmi častým používaným sorbentem je silikagel, což je granulovitá pórovitá forma oxidu křemičitého. Vyrábí se synteticky z křemičitanu sodného a dále se zpracovává řadou procesu (stárnutí, atd.). Silikagel se zejména používá jako absorbent vlhkosti, protože má vysokou porozitu (s šířkou póru od 2 nm výše, a plochou až $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), která umožňuje snadno absorbovat vodu. Dokáže snížit relativní vlhkost uzavřeného systému až na 40 % a po nasycení vodou může být regenerován (vysušen) ohřátím na 150°C .

Poslední významná skupina sorbentů, o kterých bude v této kapitole zmínka, jsou zeolity. Zeolity jsou přírodní nebo syntetické aluminosilikáty, které tvoří pravidelnou krystalovou mříž s molekulárními póry. Vyrábí se hydrotermální syntézou sodných aluminosilikátů v autoklávu, následovanou výměnou určitých kationtů (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , K^+). Po tomto procesu následuje sušení mikrokrytalů, které jsou pro vytvoření makropórů granulovány navázáním na povrch nosiče a teplotně aktivovány. Tímto vznikají v zeolitové kleci mikropóry o velikosti menší než 1 nm. Zeolity jsou zejména využívány v procesech sušení vzduchu a k separaci plynných látek jako je např. oxid uhličitý a oxid uhelnatý [13].

1.2.1 Úvod do teorie sorpčních procesů

Teorie sorpce se snaží popsat a vysvětlit zachycování kapalně či plynně složky na povrchu tuhé fáze procesy adsorpce a desorpce.

Adsorpcí se rozumí zvyšování koncentrace jisté látky na fázovém rozhraní vícefázového systému zapříčiněné určitým typem přitažlivých sil, podle kterých rozeznáváme, zda jde o adsorpci fyzikální nebo chemickou. Fáze (pevná látka), na jejímž povrchu se složka systému adsorbuje, se nazývá adsorbent. Adsorbující složka je definována jako adsorptiv a vzniklý útvar adsorpci jako adsorbát [15]. Množství látky, které se z roztoku absorbují na tuhém povrchu, závisí na mnoha faktorech. Teplota při adsorpci hraje významnou roli, čím je menší, tím dochází k lepší adsorpci. Naopak co se týče koncentrace adsorptivu, je závislost opačná. Dalšími faktory ovlivňující adsorpci hraje druh adsorptivu a velikost absorbentu (Adsorbent je tím učenější, čím větší má povrch na jednotku hmotnosti) a pH prostředí [16, 17].

Desorpce je proces opačný k adsorpci, při kterém dochází k uvolnění adsorbátu z povrchu absorbentu. Protože se jedná o reverzní děj adsorpce, působí zde příznivé vlivy, které nepříznivě ovlivňovaly adsorpci. Desorpce se provádí za vysoké teploty, při menších tlacích a proudem plynu, který neobsahuje adsorbovanou složku. Příkladem je vakuová desorpce proudem horkého vzduchu [17].

1.2.1.1 Mechanismus sorpce

Podle mechanismu, kterým sorpční proces probíhá, rozlišujeme adsorpci fyzikální a chemickou.

U fyzikální adsorpce (fyzisorpce) interaguje s adsorbentem elektronový obal adsorptivu jako celek a tím dochází pouze k polarizaci molekul adsorbující se složky, což má za následek, že se uplatňují pouze slabé interakce typu van der Waalsových sil. Vzniká tedy slabá tzv. fyzikální vazba s dlouhým dosahem, která je nezávislá na povrchu, a vzniká mezi všemi molekulami na každém povrchu při dostatečně nízké teplotě. Proto fyzikální adsorpce není specifická a probíhá na celém povrchu adsorbentu a zároveň se na první naadsorbovanou vrstvu může naabsorbovat další vrstva, pak se jedná o tzv. vícevrstvou adsorpci [15, 18]. Tato adsorpce bývá vratná, může tedy dojít za určitých podmínek k desorpci [16]. Fyzisorpce se dále vyznačuje tím, že se adsorpční rovnováha mezi adsorbovanými a volnými molekulami ustavuje velmi rychle [14].

Při chemické adsorpci (Chemisorpci) dochází k přenosu nebo sdílení elektronů mezi adsorbentem a adsorptivem, jako je tomu ve sloučeninách, čímž dochází ke vzniku pevnější vazby. Chemisorpce je na rozdíl od fyzikální adsorpce velmi specifická a závisí na chemickém složení zúčastněných složek [15, 18]. Pro vytvoření chemické vazby je zapotřebí určité aktivační energie, proto probíhá chemisorpce na místech povrchu, které mají vyšší energii, na tzv. aktivních centrech. Chemisorpce je pouze jednovrstvá. Případné vznikající další vrstvy jsou už pak vázány pouze fyzikálními silami. Oproti fyzikální adsorpci je chemisorpce nevratná, pomalejší (zvláště při nízkých teplotách) a při adsorpci uvolňuje větší množství tepla [16, 18].

1.2.1.2 Kinetika sorpce

Kinetika sorpce závisí na rychlostech následných dílčích kroků, které se na procesu podílejí:

1. transport adsorptivu k povrchu adsorbentu (vnější difúze)
2. difúzi adsorptivu v pórech adsorbentu (vnitřní difúze)
3. vlastní adsorpci adsorptivu na vnitřním povrchu adsorbentu

Rychlost určujícím stupněm pro celý proces je nejpomalejší krok. Vlastní adsorpce na snadno dostupném povrchu je v případě fyzisorpce velmi rychlá. U chemisorpce jde o chemickou reakci a její rychlost je vyjádřena kinetickými vztahy, které jsou podobné vztahům pro vratné reakce. Pro jednoduchou adsorpci (tj. bez disociace adsorbující se látky), je rychlost chemisorpce dána rozdílem rychlosti adsorpce a desorpce.

1.2.1.3 Sorpční rovnováha

Adsorpce je rovnovážný děj, který je převážně závislý na teplotě a koncentraci adsorptivu v roztoku, čili k určitému povrchu adsorbentu se naadsorbuje při určité teplotě takové množství adsorptivu, dokud nedojde k rovnováze mezi povrchem a roztokem. Tento celý průběh adsorpce nám popisují adsorpční izotermy, z nichž je nejběžnější Freundlichova a Langmuirova izoterma [15].

Freundlichova izoterma

Ta to izoterma je nejstarším, dosud používaným analytickým vyjádřením závislosti adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku za konstantní teploty. Díky jejího parabolického tvaru byla čistě empiricky odvozena na základě experimentálních dat rovnice:

$$a = k \cdot p^{1/n}$$

kde a je adsorbované množství na 1g adsorbentu, p je rovnovážný tlak, k a n jsou konstanty. Hodnota konstanty k klesá s rostoucí teplotou, konstanta n je nejčastěji větší než jedna a se zvyšující teplotou se blíží jedné. Tento tvar rovnice není pro zpracování experimentálních dat příliš vhodný, a proto se převádí do lineárního tvaru [43]:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln p$$

Tato rovnice dobře popisuje jak fyzikální adsorpci, tak chemisorpci při středních tlacích.

Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma byla formulována za předpokladu, že všechny adsorpce vznikají stejným mechanismem, pravděpodobnost adsorpce na místech povrchu je všude stejná, přičemž vzniká pouze jedna vrstva molekul, u nichž se molekuly vzájemně neovlivňují. Tyto předpoklady jsou prakticky splněny velice zřídka. Většinou totiž na povrchu existují určité nepravidelnosti, adsorbované molekuly nejsou úplně inertní a mechanismus adsorpce není vždy stejný pro první i poslední adsorbovanou molekulu. Často dochází i k adsorpci molekul na vytvořenou monovrstvu. Kinetické odvození Langmuirovy rovnice vychází ze vztahu pro rychlost adsorpce a desorpce.

Rychlost adsorpce je úměrná velikosti volného povrchu a počtu nárazu molekul na jednotku povrchu za jednotku času, který je dle kinetické teorie ideálního plynu úměrný tlaku:

$$r_a = k_a \cdot (1 - \Theta) \cdot p,$$

kde Θ je podíl obsazeného povrchu, $(1 - \Theta)$ podíl volného povrchu, p je tlak adsorbujícího se plynu a k_a je konstanta úměrnosti.

Rychlost desorpce, která probíhá současně s adsorpcí je úměrná obsazení povrchu a podílu molekul, které mají velkou kinetickou energii, díky čehož mohou překonat adsorpční síly. Rychlost desorpce je definována vztahem:

$$r_d = k_d \cdot \Theta,$$

Po ustavení adsorpční rovnováhy je rychlost adsorpce rovna rychlosti desorpce:

$$r_a = r_d \rightarrow k_a \cdot (1 - \Theta) \cdot p = k_d \cdot \Theta \rightarrow \Theta = \frac{(k_a/k_d) \cdot p}{1 + (k_a/k_d) \cdot p} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Kde b je konstanta, která je funkcí teploty a nahrazuje poměr (k_a/k_d) .

Podíl obsazeného povrchu lze vyjádřit poměrem množství a adsorbovaného plynu za tlaku p ku množství plynu a_m , potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou:

$$\Theta = \frac{a}{a_m}$$

Výsledná tvar Langmuirovy izotermy:

$$A = a_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

V oblasti velmi nízkých tlaků ($b \cdot p \ll 1$), je závislost $a = a(p)$ lineární:

$$A = a_m \cdot b \cdot p$$

V oblasti vysokých tlaků ($b \cdot p \gg 1$) se adsorbované množství blíží limitní hodnotě:

$$A = a_m$$

Při zpracování experimentální dat je opět vhodnější linearizovaný tvar:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a \cdot m} + \frac{p}{a_m}$$

Z odvození výše uvedených vztahu je zřejmé, že se tato izoterma uplatňuje vhodněji pro chemisorpci [18].

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Sorpce na lignitu

Problematikou znečištěných vod těžkými kovy a jejich regenerací pomocí lignitu se zabývala M. Jochová a kol. [19], kteří testovali sorpční charakteristiku těžkých kovů na navápněném lignitu procesem iontové výměny. Experimentálně stanovili kapacitu navápnění různých druhů lignitu, koeficienty selektivity Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co a Fe^{2+} iontů a kinetiku sorpce, která byla ve výsledku relativně pomalá, což mělo značné ovlivnění na dynamiku sorpce. Selektivita sorbentu byla stanovena v klesajícím pořadí: $\text{Pb} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni}$. Díky relativně pomalé sorpci má navápněný lignit účinné uplatnění jako sorbent u odpadních vod s nižší koncentrací těžkých kovů.

M. Pekař a kol. [20] studovali sorpci těžkých kovových kationtů (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} a Cd^{2+}) na surovém lignitu těženém v České republice na jižní Moravě a na huminových látkách z něj vyextrahovaných. Lepší sorpční potenciál těžkých kovů byl stanoven na huminu či huminových kyselinách oproti surovému lignitu. Přesto surový lignit prokázal dobrou sorpční účinnost, aniž by byl dále vhodně chemicky upraven a to zejména u toxických látek jako olovo a kadmium, u nichž byla sorpční kapacita vyšší, než je stanovena norma pro lignit. Tímto lze uvést, že jihomoravský lignit, jakožto levný, dostupný a efektivní materiál, je vhodný pro odstranění těžkých kovů z odpadních a přírodních vod.

Účinnosti lignitu jako sorbentu iontů olova z odpadních vod se také zabývali F. Rehman a kol. [21]. Zaměřili se na efektivitu adsorpce Pb^{2+} iontu na lignitu, jejíž účinnost byla za určitých podmínek 98 %. Experimentálně stanovili, že efektivita adsorpce závisí na počáteční koncentraci olovnatých iontů, pH a teplotě prostředí, množství použitého adsorbentu a době kontaktu. Při hodnotě pH 6 probíhala adsorpce maximálně. Kinetickou studii bylo prokázáno, že k stanovení experimentálních dat se nejlépe hodí rychlostní rovnice druhého řádu. Adsorpční data stanovená při teplotě 40 °C poměrně dobře odpovídají modelu Langmuirovy a Freundlichovy izotermy. Termodynamické parametry uvádějí, že proces adsorpce je samovolný a endotermický. Gibbsova volná energie adsorpce prokázala, že při procesu adsorpce se uplatňovala chemisorpce. Adsorpce olovnatých iontů na lignitu je tak silná, že adsorbát již nelze uvolnit zpět za pomoci přiměřených koncentrací soli. To naznačuje, že olovnaté ionty mohou být odstraněny z průmyslových odpadních vod obsahujících rozpuštěné soli. Adsorbované ionty lze zpětně desorbovat s účinností 50 % za pomoci 0,1 M kyseliny chlorovodíkové. Tímto výzkumem byla prokázána efektivní účinnost lignitu při procesu čištění odpadních vod od olova.

Vzhledem k bohaté zásobě lignitu v Srbsku se S. Milicevic a kol. zabývali výzkumem neupraveného lignitu v procesech adsorpce [22]. Převážná část studie byla zaměřena na sorpci Cu^{2+} iontů z vodného prostředí. Experimentálně bylo ověřeno, že lignit z Kulobatu je pro tento účel vhodný, levný a efektivní. Adsorpční účinnost byla studována v závislosti na počáteční koncentraci

kovu, pH roztoku, času a množství adsorbentu. Proces adsorpce byl zkoumán v intervalu pH od 2,0 do 5,0. Maximální adsorpce bylo dosaženo při pH 5. Asi 90 % měďnatých kationtů o nejnižší koncentraci ($c = 50 \text{ mg/l}$) bylo odstraněno v intervalu 5 min bez ohledu na množství adsorbentu, zatímco stejný účinek adsorpce s vyšší koncentrací iontu byl dosažen za 60 min. Optimální stanovené parametry jsou: $\text{pH} = 5,0$, $c_0 = 50 \text{ mg/l Cu}^{2+}$, $t = 30 \text{ min}$, $m_a = 30 \text{ g}$. Vypočtená adsorpční kapacita lignitu pro měď se snižuje se zvyšujícím se množstvím adsorbentu. Adsorpční kapacity lignitu byly značně vysoké v porovnání s aktivním uhlím, který se vyznačuje větším vnitřním povrchem. Lze tedy předpokládat, že zvýšená kapacita adsorpce byla zapříčiněna chemisorpcí. Izotermické testy prokázaly nejlepší shodu adsorpčních dat s Langmuirovou izotermou. Maximální získané adsorpční kapacity byly 4,045, 3,908 a 2,625 mg/g pro lignit o hmotnostech 30, 45 a 60 g popořadě. Studie prokázala, že testovaný lignit je velice účinným adsorpčním materiálem, převážně v případě vodných roztoků s nízkou koncentrací mědi, kde běžné sorpční metody jsou buď ekonomicky neefektivní, popřípadě technicky komplikované. Největšími výhodami lignitu jakožto sorbentu, v porovnání s aktivním uhlím, je jeho nízká cena, nízké nároky na technologické předúpravy, relativně vysoká adsorpční kapacita a bohaté množství zdrojů.

Těžební oblasti pyritu se potýkají s vznikem kyselinového odpadu, který vzniká mikrobiální oxidací pyritu za přítomnosti vody a vzduchu. Ten to odpad značně narušuje životní prostředí, protože se jedná o kyselinový roztok obsahující ionty těžkých kovů (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}). D. Mohan se zabíral studií odstraněním těchto kovových iontů za pomoci lignitu, jako nízkonákladového adsorbentu [23]. Studie byly prováděny při různých pH, s cílem nalézt optimální pH pro sorpci. Rovnovážné izotermy byly zkoumány za účelem určení maximální kapacity adsorpce lignitu pro různé typy kovových iontů. Regresní koeficienty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy dostatečně vystihují adsorpční data. Z hlediska popisu adsorpce při určitých teplotách je Langmuirův model praktičtější pro manganaté ionty, zatímco Freundlichova izoterma pro železnaté ionty. Sorpční kapacity v případě Fe^{2+} se s nárůstem teploty zvýší. Zvýšení teploty z 10 na 40 °C se zvýší kapacita z 24 na 46 mg/g. U manganatého iontu je to opačně. Poklesem teploty od 40 do 25 °C se zvýšila sorpční kapacita ze 7,7 na 25 mg/g. Nejvyšší adsorpční kapacity hnědého uhlí při 25 °C byly 34,22, 25,84 a 11,90 mg/g pro Fe^{2+} , Mn^{2+} a Fe^{3+} .

Adsorpční charakteristikou lignitu se také zabývali S. Karaca a kol., kteří testovali adsorpční charakter methylenové modři na surovém a pyrolyzovaném lignitu [24]. Adsorpční izotermy methylenové modři pro vzorky surových a pyrolyzovaných uhlí byly stanoveny na 20 °C. Surové uhlí prokázalo nejvyšší adsorpční kapacitu. Bylo zjištěno, že adsorpční kapacita obecně klesá se zvyšující se teplotou pyrolýzy. Uhlí paralyzované při 700 °C projevilo nejnižší adsorpční kapacitu. Z experimentálních výsledků lze vyvodit závěr, že adsorpce methylenové modři je převážně zprostředkována fyzisorpcí a že vzorek lignitu má mezoporézní strukturu.

2.2 Sorpce anorganických nutrientů

R. Saad a kol. studovali využití MCM-48 (mobilní kompozitní materiál č. 48) k adsorpci dusičnanů a dihydrogenfosforečnanů z vodných roztoků [25]. Účinnost adsorpce byla měřena v závislosti na teplotě, pH a počáteční koncentraci iontů v přítomnosti konkurenčních iontů. Výsledky prokázaly, že adsorpce klesá s rostoucí teplotou. Odstranění dusičnanů z vodného roztoku probíhalo nejlépe při pH menším než 8, zatímco fosforečnany byly nejlépe odstraněny při pH 5. Přítomnost konkurenčních iontů, neměla žádný vliv při adsorpci fosforečnanů. Naopak při adsorpci dusičnanů jejich přítomnost nepříznivě ovlivnila adsorpční proces. Desorpce obou aniontů byla uskutečněna během 10 min pomocí 0,01 M NaOH. Regenerační testy prokázaly, že i po pěti sorpčních cyklech si adsorbent zachoval svojí adsorpční kapacitu. Výzkum prokázal, že tento druh sorbentu dokáže slibně sorbovat i silné koncentrace ($c = 700 \text{ mg/l}$) těchto iontů z vodných roztoků.

Byla testována sorpční schopnost dusičnanů na přírodním a povrchově upraveném zeolitu cetylpyridinium bromidem (CPB) odborníky Y. Zhan a kol. [26]. Povrchová úprava zeolitu za pomoci CPB byla provedena ve dvou variantách. První varianta obsahovala pouze monovrstvu CPB a spolu s přírodním zeolitem se v této studii projevila jako neefektivní pro odstranění dusičnanů. Avšak druhá varianta, která obsahovala dvě vrstvy CPB, již účinnost prokázala. Tato účinnost je dobře popsána kinetickou rovnicí druhého řádu. Termodynamické parametry jako změna Gibbsové energie a změna entropie naznačují, že adsorpce je samovolná a exotermická. Přítomnosti vedlejších aniontů jako chloridu, sulfátu a hydrogenuhličitanu mírně snížilo efektivitu adsorpce dusičnanů. Studií bylo prokázáno, že adsorpční mechanismus dusičnanů k povrchově upravenému zeolitu je zapříčiněn především mechanismy elektrostatické interakce a iontové výměny.

Na granulované aktivní uhlí (GAC) byla nanесena vrstva polymeru kvartetní amonné soli, pro zlepšení sorpčních vlastností dusičnanů a chromanů z vodných roztoků [27]. Y. Kim a kol. zjistili, že při 0,25 % koncentračního nánosu polymeru na GAC došlo ke zvýšení efektivitu odstranění dusičnanů a chromanů z vodného roztoku a hodnota specifického měrného povrchu dosahovala velikosti $1\,159 \text{ m}^2/\text{g}$. Jakmile tato koncentrace polymeru se zvyšovala dále až na 2,5 %, došlo k poklesu efektivitu adsorpce a měrný specifický povrch klesl na hodnotu $492 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorpční rovnováha byla dosažena v 90 a 120 min pro dusičnan a chroman. Jejich maximální adsorpční kapacita byla dosažena 26 a 81 mg/g. Adsorpce obou iontů je dobře popsána kinetickou rovnicí druhého řádu a Langmuirovou izotermou. Byl zjištěn lineární vztah mezi počtem desorbovaného chloridu a adsorbovaného dusičnanu a chromanu, přičemž že iontová výměna má největší vliv na sorpční proces. Dále bylo zjištěno, že adsorpční kapacita se snižuje s nárůstem teploty (od 25 do 45 °C). Stanovené termodynamické parametry naznačují, že adsorpční proces je samovolný a exotermický. U chromanů docházelo k spojitému poklesu adsorpční kapacity se vzrůstajícím pH od 3 do 8. Pro dusičnany byl ten vliv pH méně význačný. Ke snížení efektivitu adsorpce došlo nejvíce

v přítomnosti sulfátu, dále chloridu a fosfátu. Touto studií bylo prokázáno, že úpravou čistého GAC došlo k zvýšení sorpční efektivity o 45 a 93 % pro dusičnany a chromany z vodných roztoků.

V práci N. Hamdi a E. Srasra byla provedena sorpční studie fosforečnanu na čistém jílu a na vysoce krystalickém zeolitu, z něj syntetizovaném [28]. Výsledky stanovily, že sorpce na obou vzorcích se řídí rychlou kinetikou, přičemž zeolit měl vyšší adsorpční kapacitu. Nejúčinnější sorpce fosforečnanů se projevila v rozmezí pH 4 až 6. Adsorpční proces nejlépe popisuje kinetická rovnice druhého řádu. Izotermy obou vzorku prokázaly vyšší sorpční schopnost zeolitu. Výsledek studie jasně ilustruje efektivní využití obou sorbentů při odstranění fosfátu z vodných roztoků.

Na odvodněném kamencové kalu byla Y. Yangem a kol. zkoumána sorpce fosforečnanů v [29]. Povrch kamencového kalu obsahuje značné množství funkčních skupin, jako $-OH$, $-Cl$, $-SO_4$ a huminových látek, které jsou hlavní příčinou vysoké sorpční kapacity. Výsledky dokazaly, že adsorpční kapacita se snížila z 3,5 na 0,7 mg/g při růstu pH z 4,3 na 9, což dokazuje vysokou závislost adsorpce na pH. Bylo prokázáno, že ionty síranu a chloridu, které jsou obsaženy v odpadních vodách, mají zanedbatelný vliv na adsorpční proces fosforečnanů.

Aktivní uhlí upravené nánosem oxidu železitého jakožto adsorbentu fosforečnanu bylo zkoumané Y. Shu-huhem a kol. [30]. Sorpční vlastnost tohoto upraveného sorbentu je ovlivněna pH, koncentrací adsorbovaného iontu a obsahem naneseného železa. Adsorpce fosforečných iontů klesá se zvyšujícím se pH od 2 do 5, pak se následným nárůstem pH zvyšuje. Pro samotné aktivní uhlí byla při hodnotě pH 3 jeho adsorpční kapacita 78,9 mg/g, zatímco s kompozicí oxidu železitého dosáhla hodnoty adsorpční kapacity 98,39 mg/g. Dále bylo zjištěno, že hodnota adsorpce klesá při narůstající hodnotě počáteční koncentrace fosforečných iontů. Maximální adsorpční kapacity bylo dosaženo při kompozici obsahu železa o množství 15,05 mg/g. Kinetické studie prokazují, že daná adsorpce je endotermického charakteru.

Výzkum účinnosti lignitu jako hnojiva byl proveden na pšenici s použitím granulátu připraveného z jihomoravského lignitu a anorganické složky v různých koncentracích, který byl aplikovaný na danou plochu zeminy po dobu čtyř let, bez další aplikace hnojiv. Na základě výnosu zrna bylo stanoveno, že nejlepší výsledky vykazuje lignit v prvním roce aplikace a také, že nejvyšší použitá koncentrace anorganické složky (1 200 kg/ha) by v praxi představovala minimální rozumné množství [11].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- KNO_3 , p.a. Fluka
- K_2HPO_4 , Penta
- lignit, přerušen při 125 °C, zrnitost pod 0,2 mm, důl Mír, Mikulčice
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Lachema
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Lachema
- $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, Lachema
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (kyselina askorbová), Lach-Ner
- H_2SO_4 , p.a., 96 %, hustota $1,83 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Lach-Ner
- elektrolyt R-023T, Istran spol. s.r.o.
- elektrolyt R-003, Istran spol. s.r.o.
- deionizovaná voda ($\kappa = 0,054 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

3.2 Použité přístroje

- automatický analyzátor (průtoková coulometrie), ISTRAN EcaFlow 150 GLP
- UV-VIS spektrofotometr, HITACHI U-3900H
- kombinovaný multimetr, METTLER TOLEDO SevenMulti, pH elektroda – InLab Routine Pro, vodivostní cela – InLab 731, ISE kombinovaná elektroda – DG262-NO3
- rotační třepačka, HEIDOLPH Reax 2
- laboratorní centrifuga, ROTINA 46R

3.3 Postupy experimentů

3.3.1 Sorpce dusičnanů na lignitu

Příprava vzorku

V odměrné baňce 500 ml byl připraven zásobní roztok KNO_3 o koncentraci 0,105 4 g/l, z kterého bylo ředěním připraveno šest počátečních roztoků o sestupné koncentraci (viz. Tabulka 2). K navážkám o množství cca. 1 g vzorku lignitu bylo vždy pipetováno 50 ml počátečního roztoku KNO_3 dané koncentrace. Takto připravené vzorky byly důkladně fyzicky protřepány a následně vloženy po dobu 24 h na rotační třepačku o rychlostním stupni 2. Po 24 h adsorpci byly vzorky 30 min odstředovány na centrifuze o rychlosti 4 000 ot./min a teplotě 15 °C. Odstředěné roztoky

vzorku byly slity od sedimentu adsorbovaného lignitu. Ke každé sedimentu bylo vždy přilito 50 ml vody, čímž vznikly roztoky k desorpční studii. Ty byly opět míchaný 24 h, odstředěny a slity od pevné fáze. U roztoku základních koncentračních řad a slitých vzorku z obou sorpčních procesů bylo proměřeno pH a vodivost.

Tabulka 2 Koncentrace počátečních roztoků

KNO_3	I_{N1}	II_{N1}	III_{N1}	IV_{N1}	V_{N1}	VI_{N1}
c [$\mu\text{g/l}$]	1 054,0	527,0	210,8	105,4	52,7	10,5

Stanovení koncentrací metodou ISE

Byly připraveny základní roztoky s vyšší koncentrační řadou (viz. Tabulka 3) a z nich opět stejným postupem i vzorky sorpčního cyklu. Pro správnost kalibrace byly zhotoveny nové roztoky o podobném koncentračním rozsahu (viz. Tabulka 4). Měřené roztoky byly pro správnost výsledku ještě navíc upraveny roztokem silného elektrolytu, a to tak, že k 20 ml měřeného roztoku bylo přidáno 0,4 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o koncentraci 264,3 g/l.

Tabulka 3 Vyšší koncentrační řady počátečních roztoků

KNO_3	I_{N2}	II_{N2}	III_{N3}	IV_{N4}
c [g/l]	0,105 40	0,052 70	0,010 54	0,005 27

Tabulka 4 Nové kalibrační roztoky

KNO_3	I_{KN}	II_{KN}	III_{KN}	IV_{KN}	V_{KN}	VI_{KN}
c [g/l]	0,102 00	0,046 00	0,010 20	0,004 60	0,001 02	0,000 46

Stanovení koncentrace průtokovou coulometrií

Průtoková coulometrie je metoda umožňující stanovovat kovy i nekovy pomocí analyzátoru EcaFlow. Tento analyzátor dokáže detekovat v kalibračním i bezkalibračním módu stopová množství stanovované látky. Principem metody je stanovení koncentrací látek elektrolyticky vyloučených na pracovní elektrodě a její zpětné rozpuštění konstantním proudem. Ze změny potenciálu pracovní elektrody se určí doba trvání rozpouštění stanovované látky, která je úměrná koncentraci analytu ve vzorku.

Pro měření na analyzátoru EcaFlow 150 GLP byl použit aplikační list č. 35 od firmy ISTRAN spol. s.r.o. Byl připraven roztok nosného elektrolytu R-003/2, který vznikl smísením roztoku R-003 a vody v poměru 1:1 a jako elektroda byla použita E-53 Cu. Roztokem R-003/2 byly ředěním daného

pipetovaného množství zásobního roztoku KNO_3 připraveny kalibrační roztoky, kterými se nastavil rozsah měření coulometru. Následně byly proměřovány vzorky, které byly před měřením smíseny s roztokem R-003 v poměru 1:1.

3.3.2 Sorpce fosforečnanů na lignitu

Příprava vzorku

Vzorky byly připraveny stejným postupem jako v případě dusičnanu, akorát zde byl zásobním roztokem K_2HPO_4 o koncentraci 0,101 2 g/l, z kterého byly následně připraveny počáteční roztoky o určité koncentraci (viz. Tabulka 5). Vodivost a pH byly taktéž proměřeny u všech počátečních roztoků a všech vzorků sorpčního procesu.

Tabulka 5 Koncentrace počátečních roztoků

K_2HPO_4	I_P	II_P	III_P	IV_P	V_P	VI_P
c [μg/l]	1 012,0	506,0	303,6	101,2	50,6	10,1

Stanovení koncentrace pomocí UV-VIS

Před měřením na spektrometru musely být kalibrační roztoky a roztoky vzorku vhodně upraveny k dosažení maximálního účinku absorbance. Toho bylo docíleno smícháním daného měřeného roztoku se směsným činidlem a kyselinou askorbovou v daném poměru. K 8 ml měřeného vzorku bylo vždy přilito 0,16 ml kyseliny askorbové a 0,64 ml směsného činidla. Jakmile byl roztok takto připraven, měření mohlo být započato až po uplynutí 10 min od doby smísení. Kalibrační roztoky a vzorky byly měřeny v rozsahu vlnové délky od 200 do 900 nm, přičemž hodnota absorbance byla vždy odečtena při vlnové délce 690 nm.

Stanovení koncentrace průtokovou coulometrií

Pro měření byl použit aplikační list č. 61 od firmy ISTRAN spol. s.r.o. Nosným elektrolytem v tomto měření byl použit roztok R-023T a elektroda E-104C. Vzorky, ani kalibrační roztoky nemusely být před měřením vhodně upravovány. Postup měření byl aplikován jako u coulometrického stanovení koncentraci dusičnanu.

4 Výsledky a diskuze

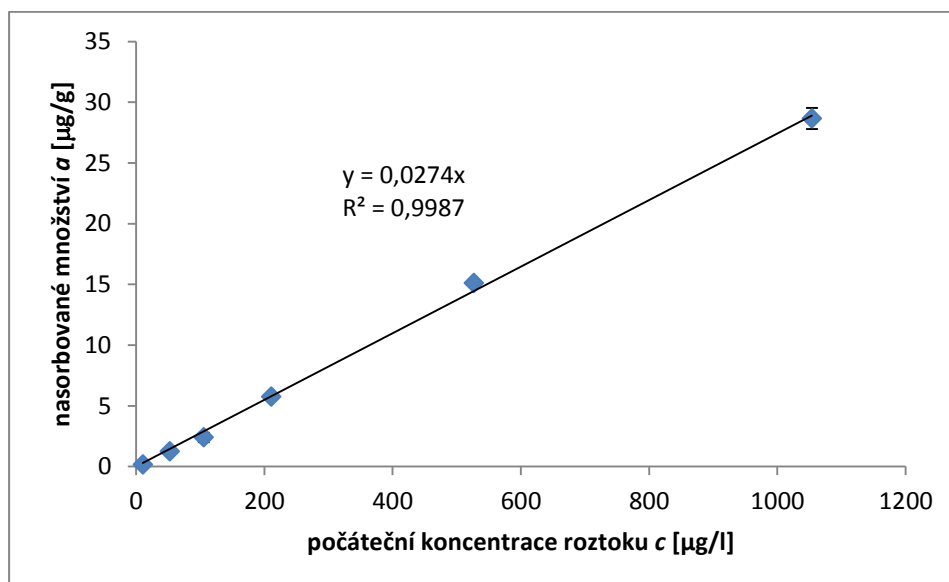
V příloze jsou umístěny tabulky všech výsledných parametrů sorpční studie.

4.1 Sorpce dusičnanů na lignit

Sorpční proces této skupiny nutrientů byl charakterizován metodami průtokové coulometrie, iontově selektivní elektrodou (ISE), a dále měřením pH a vodivosti.

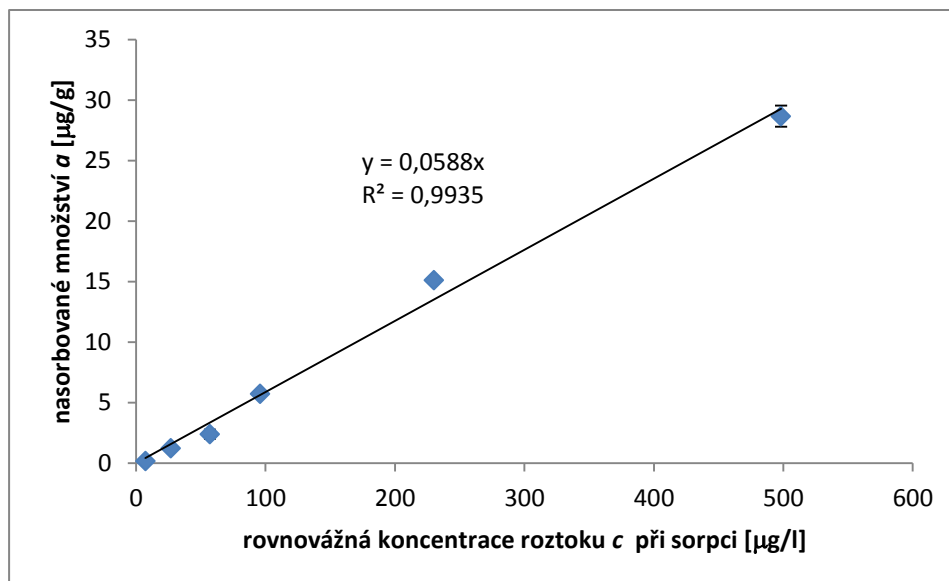
4.1.1 Stanovení sorpční izotermy průtokovou coulometrií

Z úbytku dusičnanů v roztoku v průběhu sorpčního experimentu bylo stanoveno, že celkové nasorbované množství dusičnanů na lignitu se v závislosti na počáteční koncentraci roztoků lineárně zvyšuje s nárůstem koncentrace v celém měřeném rozsahu, viz. Obrázek 4.



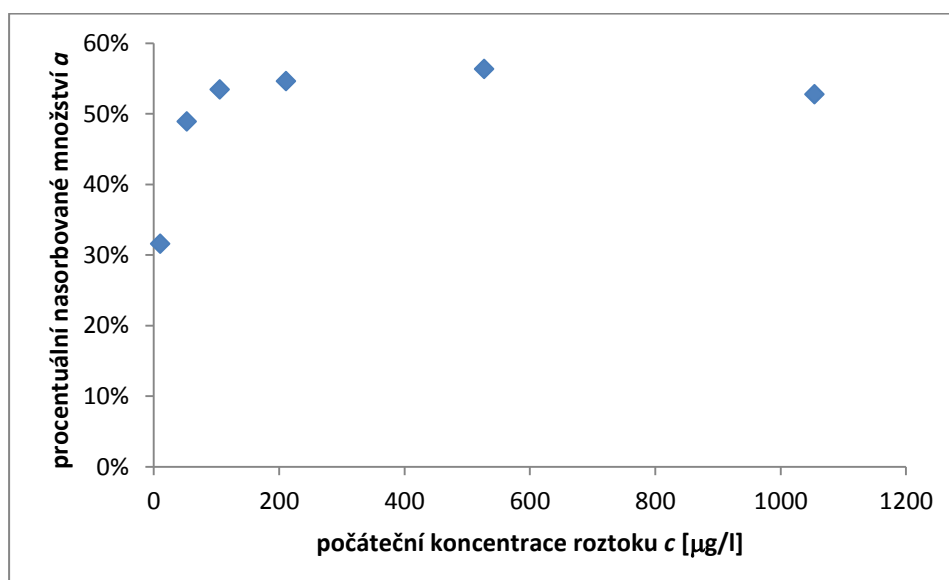
Obrázek 4 Závislost nasorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku

Také sorpční izoterma (závislost nasorbovaného množství na rovnovážné koncentraci roztoku) vykazovala prakticky lineární charakter, viz. Obrázek 5. Z toho důvodu nebyl pro popis sorpční rovnováhy použit žádný z klasických modelů (Freundlichův ani Langmuirův). Pro bližší porozumění mechanismu sorpce by bylo vhodnější rozšířit měřený koncentrační rozsah směrem k vyšším počátečním koncentracím roztoků tak, aby bylo na sorpční izotermě patrné zakřivení charakteristické pro Freundlichovu resp. Langmuirovu izotermu v oblasti, kde dochází k postupnému vyčerpávání sorpční kapacity lignitu.



Obrázek 5 Závislost nasorbovaného množství na rovnovážné koncentraci roztoku po sorpci

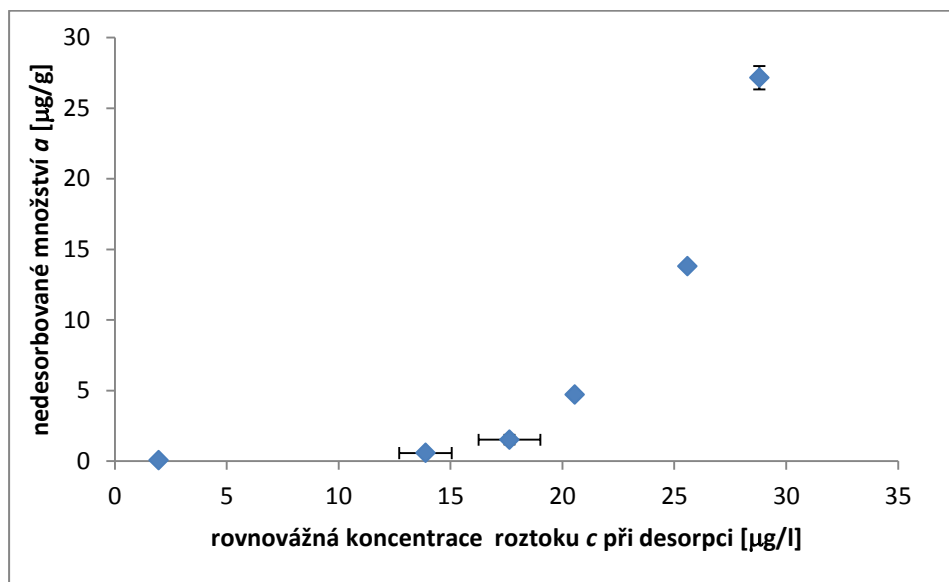
Výsledky viz. Obrázek 6 ukazují, že skoro ve všech případech bylo z daného počátečního roztoku absorbováno lignitem přibližně 50 % obsažených dusičnanů. Pouze u počátečního roztoku s nejmenší koncentrací ($c = 10,54 \mu\text{g/l}$) této látky bylo adsorbováno jenom 30 % dusičnanů, což je poměrně nečekaný jev, který může znamenat snížení efektivity sorpce dusičnanů pro nejméně koncentrované roztoky, nebo mohou být tyto výsledky zatíženy chybou způsobenou měřením koncentrací dusičnanů na hraně citlivosti použité metody.



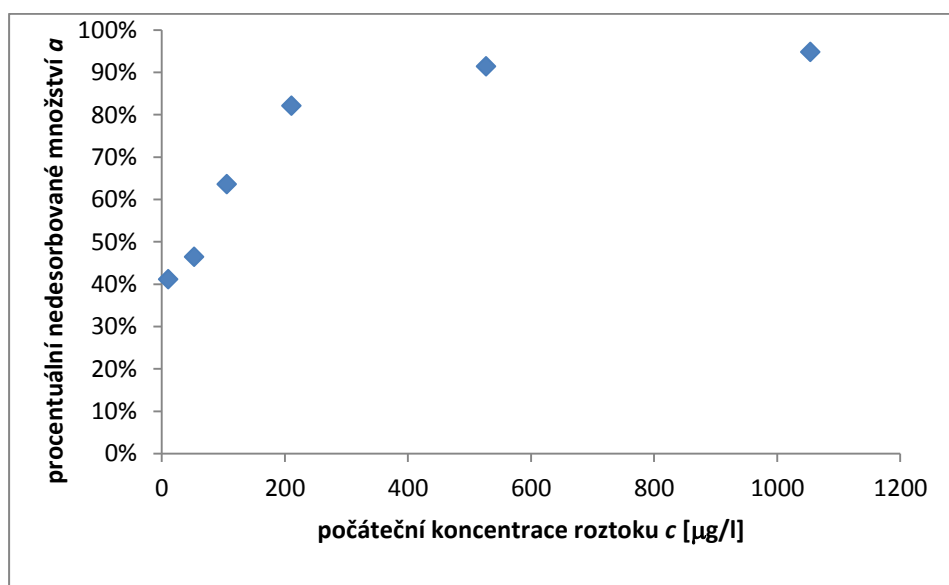
Obrázek 6 Závislost procentuálního nasorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku

Při desorpci bylo prokázáno, že nedesorbované množství (množství dusičnanů, které zůstalo pevně vázáno na lignitu i po desorpci do destilované vody) exponenciálně vzrůstá s rovnovážnou

koncentrací roztoku (s množstvím dusičnanů uvolněným do destilované vody), viz. Obrázek 7. Jinak řečeno, u lignitu s největším adsorbovaným množstvím dusičnanů, se při desorpci také uvolní nejvíc této složky do roztoku vůči ostatním, jejichž adsorbované kvantum je menší, ale zároveň desorbuje z celkového poměru nasorbovaného množství nejmenší obsah, což je dále také procentuálně znázorněno na Obrázek 8.



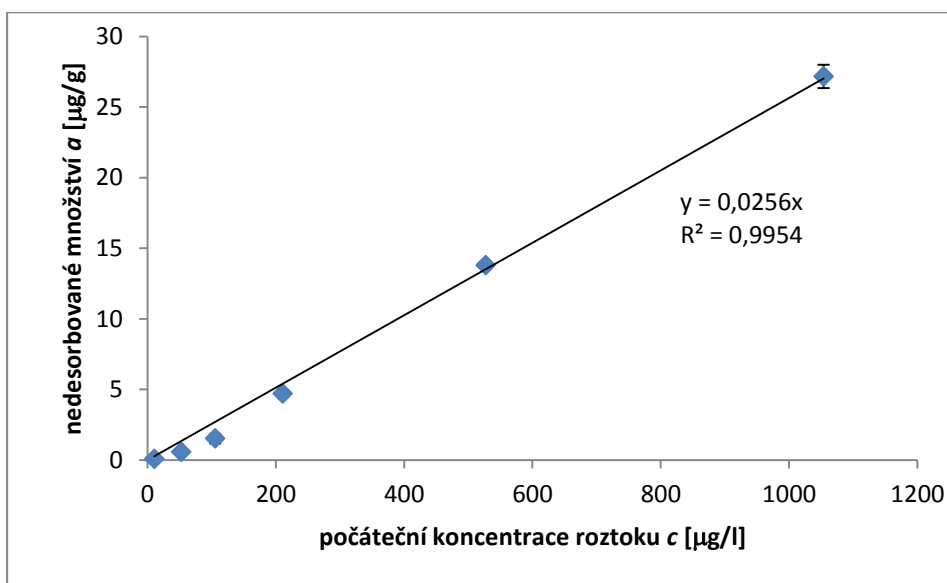
Obrázek 7 Závislost nedesorbovaného množství na rovnovážné koncentraci roztoku při desorpci



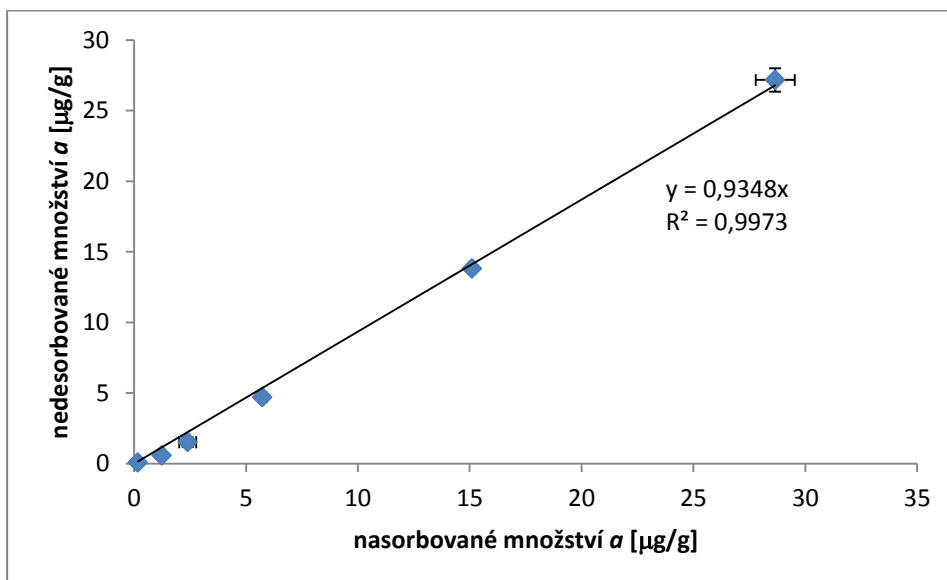
Obrázek 8 Závislost procentuálního nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku

Uvedené výsledky tedy naznačují, že pro pevnou vazbu dusičnanů na lignit je třeba použít na sorpci roztok o vyšší počáteční koncentraci než je cca 200 µg/l.

Vynesením závislosti nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku, jak ukazuje Obrázek 9, lze pozorovat opět lineární závislost, která je téměř shodná s výše již uvedenou závislostí nasorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku (Obrázek 4). Tím je vysvětlen fakt, že při sorpčním procesu je velmi značně uplatněna adsorpce vůči desorpci. Tento důkaz byl dále ověřen vynesením závislosti nedesorbovaného množství na nasorbovaném množství, která byla také lineární se směrnicí téměř rovnou 1 (viz. Obrázek 10).



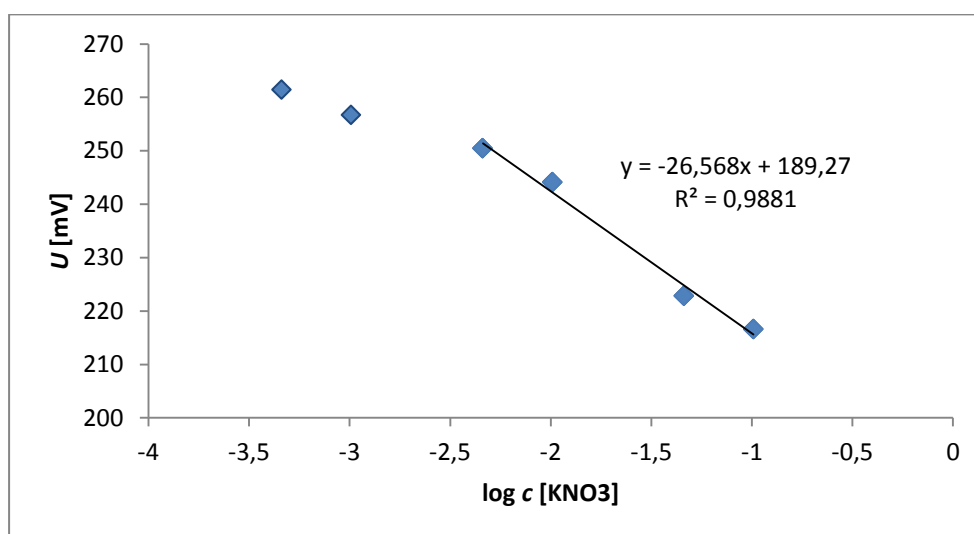
Obrázek 9 Závislost nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci



Obrázek 10 Závislost nedesorbovaného množství na nasorbovaném množství

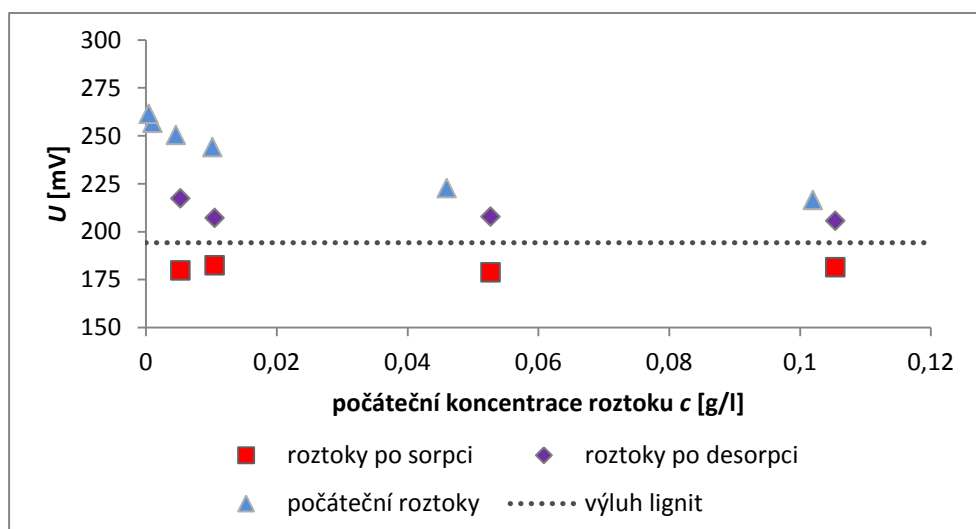
4.1.2 Stanovení sorpční izotermy metodou iontově selektivní elektrody

Při této metodě byla studována sorpční charakteristika dusičnanu o značně vyšším koncentračním rozsahu oproti užitému ve výše uvedené studii prováděné na průtokové coulometrii. To z důvodu toho, že první prováděné experimenty na malých koncentracích nevykazovaly očekávaný ohyb sorpční izotermy naznačující postupné vyčerpávání sorpční kapacity lignitu. Pro stanovení řádově vyšších koncentrací dusičnanu by měla být vhodná metoda dusičnanové iontově selektivní elektrody (ISE). Jak si lze i povšimnout u prováděné kalibrace (viz. Obrázek 11), teoreticky lineární závislost elektromotorického napětí na logaritmu koncentrace standardu splňují pouze první čtyři nejkoncentrovanější roztoky, přičemž absolutní hodnota směrnice závislosti je podstatně nižší než teoretická hodnota (cca 59 mV).



Obrázek 11 Závislost elektromotorického napětí na převrácené hodnotě koncentrace standardu

Hodnoty napětí při proměřování vzorků roztoku z procesu adsorpce a desorpce byly ovšem značně menší, než odpovídající kalibrovaný rozsah, viz. Obrázek 12. Tyto výsledky naznačují, že lignit do výluhu po sorpci resp. desorpci uvolňuje ionty, které konkurují dusičnanům při stanovení metodou ISE (viz výluh na Obrázek 12). Tato metoda tudíž neumožnila stanovení rovnovážných koncentrací v roztocích po sorpci a desorpci a vynesení sorpční izotermy.



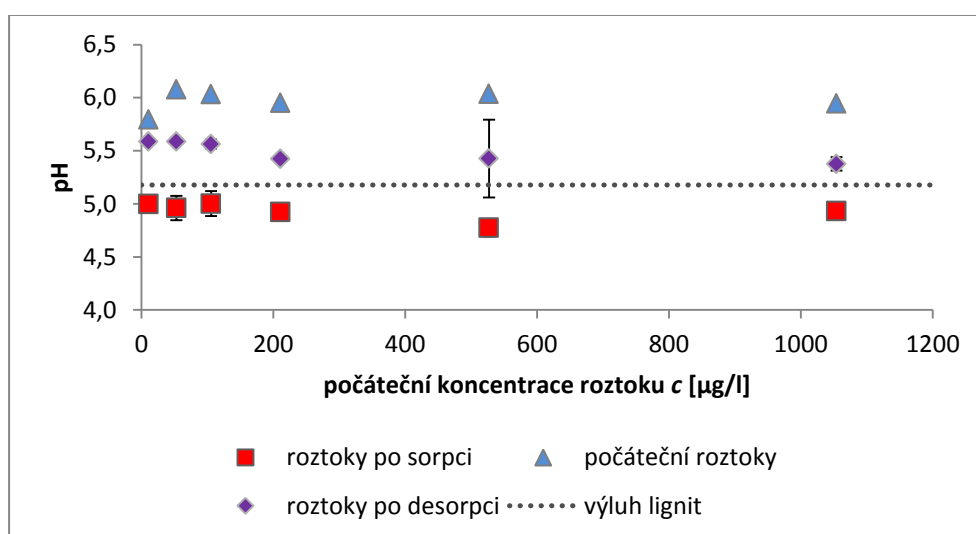
Obrázek 12 Závislost elektromotorického napětí na počáteční koncentraci roztoku

4.1.3 Vliv sorpce na pH

V prvním případě byly sledovány změny pH v průběhu studie sorpce roztoku o nejnižším koncentračním rozsahu dusičnanu (viz. Tabulka 6). Byla vytvořena závislost pH všech roztoku účastněných procesu sorpce na jejich počáteční koncentraci, viz. Obrázek 13.

Tabulka 6 Výsledné hodnoty pH první koncentrační řady všech roztoku sorpčního procesu

Roztok KNO_3	pH					
	I_{NI}	II_{NI}	III_{NI}	IV_{NI}	V_{NI}	VI_{NI}
Počáteční	5,945	6,035	5,950	6,032	6,077	5,796
Po adsorpci	4,933	4,774	4,922	5,003	4,961	4,999
Po desorpci	5,376	5,427	5,423	5,563	5,585	5,587



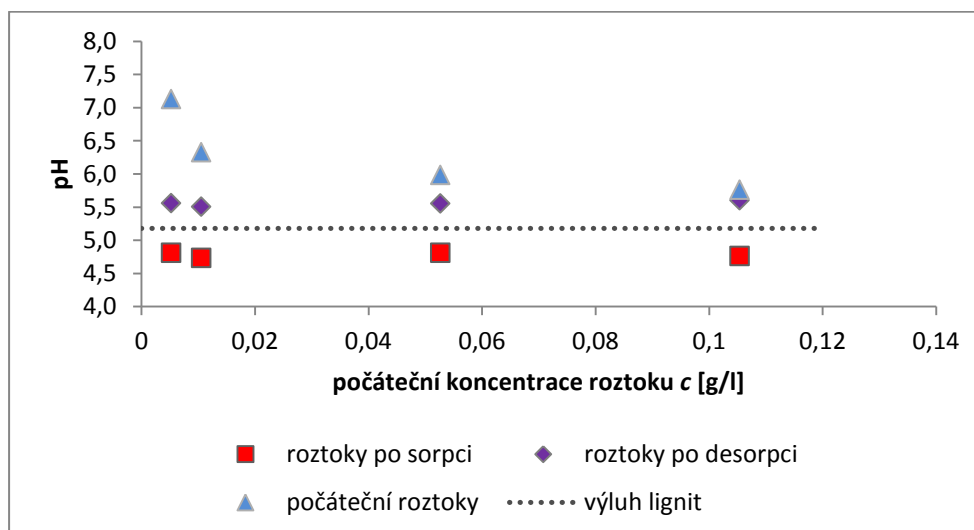
Obrázek 13 Závislost pH vzorů na počáteční koncentraci první řady roztoku

Na grafu (Obrázek 13) lze vidět, že roztoky počátečních koncentrací vykazovaly před sorpcí nejvyšší hodnotu pH. Následně po sorpčním procesu byla hodnota pH nižší. Tato kyselost může být patřičně způsobena huminovými látkami, které se v průběhu sorpce z lignitu do roztoku uvolnily, o čemž vypovídá i samotné světlehnědé zabarvení přefiltrovaného výluhu z lignitu. S určitou pravděpodobností lze také usuzovat, že snížení pH bylo způsobeno vodíkovými kationty, které se uvolnily z vazebných míst při sorpci kationtů dusičnanových solí (K^+). Při desorpci už tedy nedocházelo k uvolnění vodíkového kationtu ze specifické funkční skupiny sorbovaným iontem. Roztok tak po desorpci neobsahoval ve svém obsahu kyselý vodík, což se projevilo zvýšením hodnoty pH.

Stejného průběhu bylo docíleno i u roztoků s vyšší koncentrační řadou, viz. Obrázek 14. Hodnota pH po adsorpci byla ještě o něco menší (viz. Tabulka 7), a to nejspíš díky vyšší koncentraci sorbovaného iontu, který se početněji více vázal k aktivním místům, z nichž se uvolňoval kyselý vodík.

Tabulka 7 Výsledné hodnoty pH druhé koncentrační řady všech roztoku sorpčního procesu

Roztok KNO_3	pH			
	I_{N2}	II_{N2}	III_{N2}	IV_{N2}
Počáteční	5,759	5,984	6,327	7,127
Po adsorpci	4,764	4,813	4,733	4,809
Po desorpci	5,600	5,556	5,506	5,560



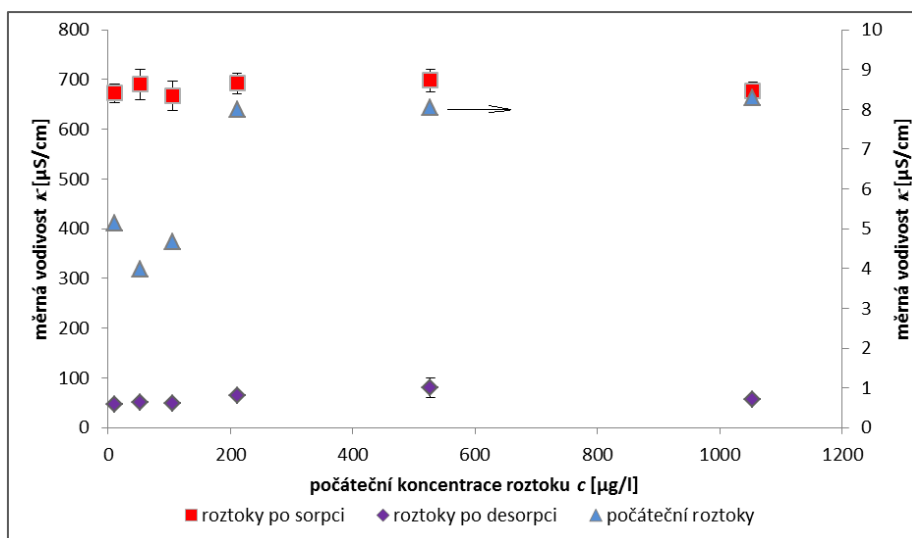
Obrázek 14 Závislost pH vzorků na počáteční koncentraci druhé řady roztoku

4.1.4 Vliv sorpce na vodivost

Tato studie byla principově stejně zaměřena jako studie pH při procesu sorpce. Byla vytvořena grafická závislost měrné vodivosti všech účastněných roztoků procesu na počáteční koncentraci. V prvním měření byla sledována tato závislost opět na nejnižší koncentrační řadě počátečních roztoků, viz. Obrázek 15. Roztoky počátečních koncentrací vykazovaly před sorpcí nejnižší hodnotu měrné vodivosti. Při sorpci došlo k značnému nárůstu vodivosti, na kterou měl značný vliv výluh hnědého zabarvení obsahující převážně huminové látky a také vytěsněné kationty vodíku, které svou pohyblivostí zvyšují vodivost roztoku. Po desorpci nedošlo k natolik znatelnému zabarvení roztoku a zároveň obsah kyselého vodíku byl taktéž mizivý, čímž vodivost roztoku opět klesla. Přehled vodivosti viz. Tabulka 8.

Tabulka 8 Výsledné hodnoty vodivosti první koncentrační řady všech roztoků sorpčního procesu

Roztok KNO_3	κ [$\mu S/cm$]					
	I_{NI}	II_{NI}	III_{NI}	IV_{NI}	V_{NI}	VI_{NI}
Počáteční	8	8	8	5	4	5
Po adsorpci	678	698	692	667	690	672
Po desorpci	57	80	65	48	50	47

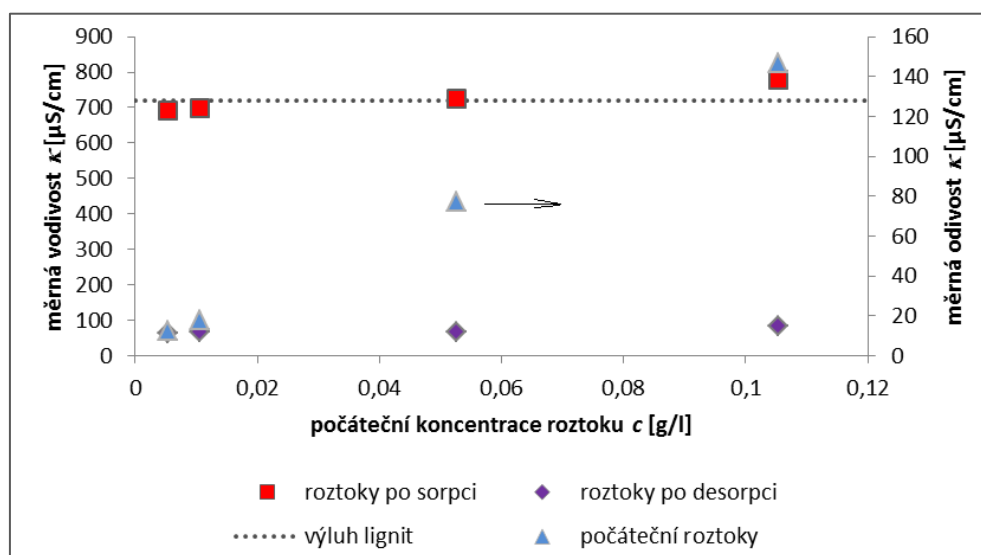


Obrázek 15 Závislost měrné vodivosti vzorku na počáteční koncentraci první řady roztoku

V průběhu sorpce druhé série koncentrovanější řady (Obrázek 16) byly změny vodivosti podobného charakteru, pouze počáteční roztoky dosahovaly oproti předchozímu měření vyšší vodivosti, která byla pouze zapříčiněna větší koncentrací iontu. To patřičně vystihuje porovnání závislosti nejkonzentrovanějšího roztoku vůči nejméně koncentrovanému, viz. Tabulka 9.

Tabulka 9 Výsledné hodnoty vodivosti druhé koncentrační řady všech roztoku sorpčního procesu

Roztok KNO_3	κ [$\mu S/cm$]			
	I_{N2}	II_{N2}	III_{N2}	IV_{N2}
Počáteční	147	77	18	13
Po adsorpci	778	724	698	692
Po desorpci	82	67	68	65



Obrázek 16 Závislost měrné vodivosti vzorku na počáteční koncentraci druhé řady roztoku

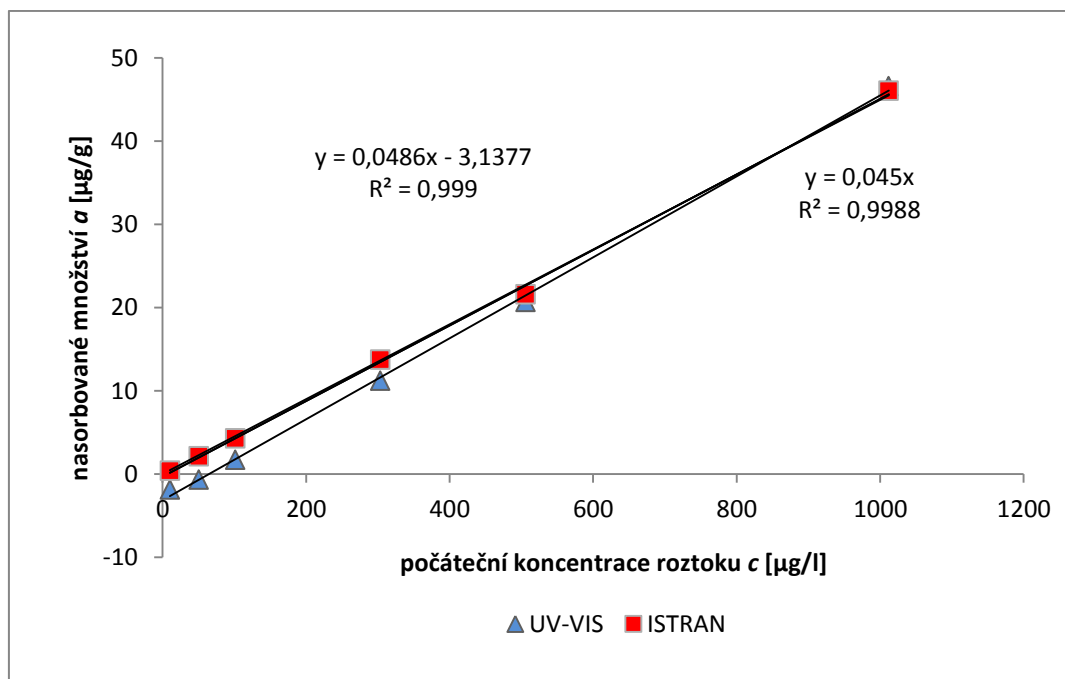
4.2 Sorpce fosforečnanů na lignit

4.2.1 Stanovení sorpční izotermy průtokovou coulometrií a metodou UV-VIS

Rovnovážné parametry sorpce tohoto anorganického nutrientu byly stanoveny pomocí UV-VIS spektrofotometrie a průtokové coulometrie (ISTRAN). UV-VIS metoda je založena na detekci změny intenzity světla při průchodu vzorkem. Selektivita této metody je docela problematická, protože reálné vzorky často obsahují i jiné látky, které taky pohlcují část světelného spektra. To má za následek snížení intenzity prošlého paprsku vzorkem, čímž dojde ke zkreslení výsledné absorbance sledované složky. V našem případě byly vzorky sorpčního cyklu znatelně hnědě zabarveny složkami, které se při sorpci uvolnily z lignitu. I přesto, že byly vzorky před měřením vhodně upraveny metodou molybdenové modři, díky které došlo k zviditelnění sledovaného iontu ve VIS, byly vzorky a to především v nízkých koncentracích značně ovlivněny světle hnědým zákalem. Výsledné parametry z UV-VIS pro první tři vzorky o nejnižších koncentracích (viz. Tabulka 17) jsou vždy zatížené takto vzniklou chybou. Kromě toho jsou absorbance roztoků po sorpci i po přidavku činidla velmi nízké. Proto předpokládáme vyšší správnost výsledných parametrů stanovených metodou

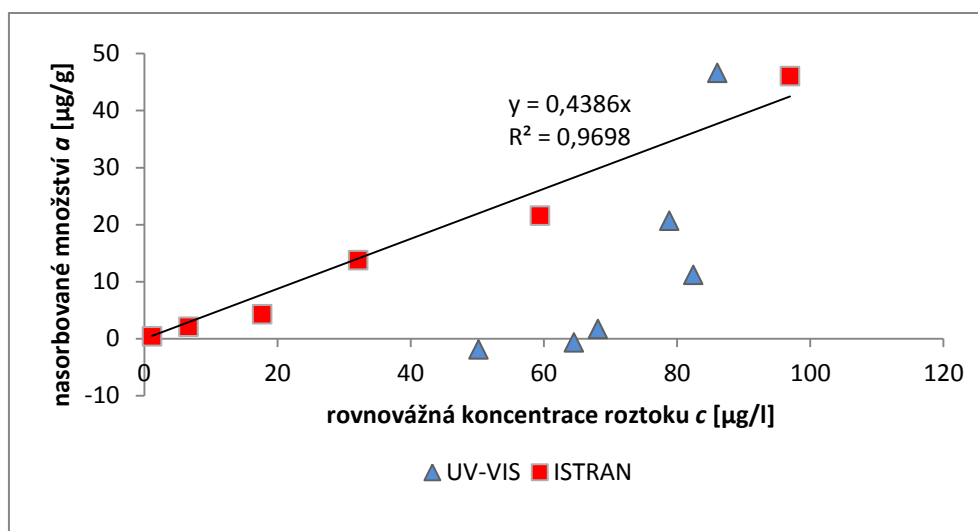
průtokové coulometrie. V níže uvedených grafech je vždy znázorněna určitá parametrická závislost pro obě tyto metody.

V obou metodách bylo ovšem stanoveno, že adsorpční kapacita lignitu v závislosti na počáteční koncentraci roztoků téměř identicky roste s nárůstem koncentrace v celém měřeném rozsahu, viz. Obrázek 17. Srovnáním s Obrázek 4 je patrná vyšší směrnice této závislosti v případě fosforečnanů, která naznačuje poněkud vyšší sorpční afinitu lignitu k fosforečnanům ve srovnání s dusičnany.



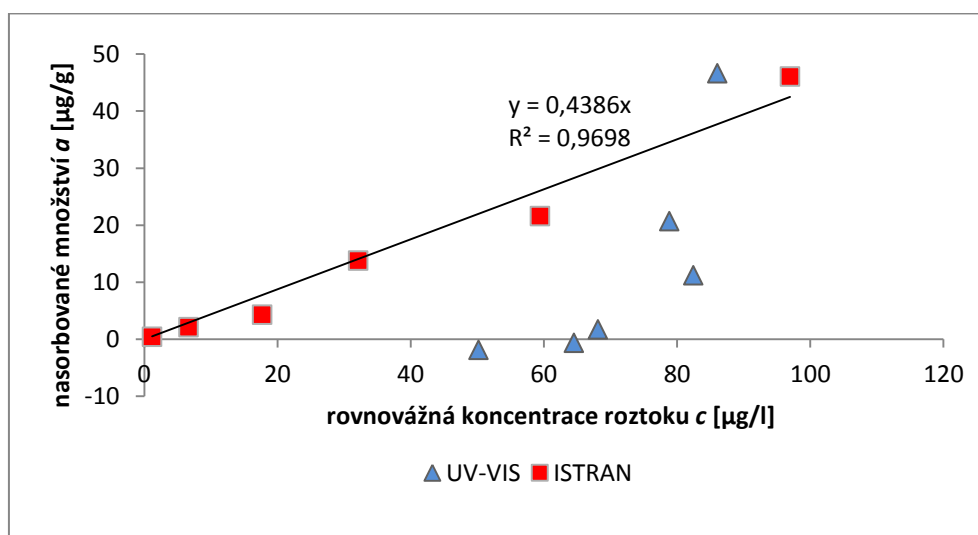
Obrázek 17 Závislost nasorbovaného množství fosforečnanů na počáteční koncentraci roztoku

Obrázek 18 ukazuje, že sorpční izoterma, stanovená metodou průtokové coulometrie je závislost rovnovážné koncentrace roztoku na nasorbovaném množství opět lineární. Naproti metoda UV-VIS neumožňuje stanovit sorpční izotermu, neboť výsledky měření absorbancí roztoků po sorpci je zatíženo chybou, diskutovanou v předchozím textu. Lze tvrdit, že tato chyba způsobená výluhem látek z lignitu a nízkou koncentrací iontů v roztocích po sorpci se projevuje v celém rozsahu koncentrací měřených vzorků, z nichž je nejméně ovlivněn nejkoncentrovanější vzorek ($c = 1\,012\ \mu\text{g/L}$).



Obrázek 18 Závislost nasorbovaného množství na rovnovážné koncentraci roztoku po sorpci

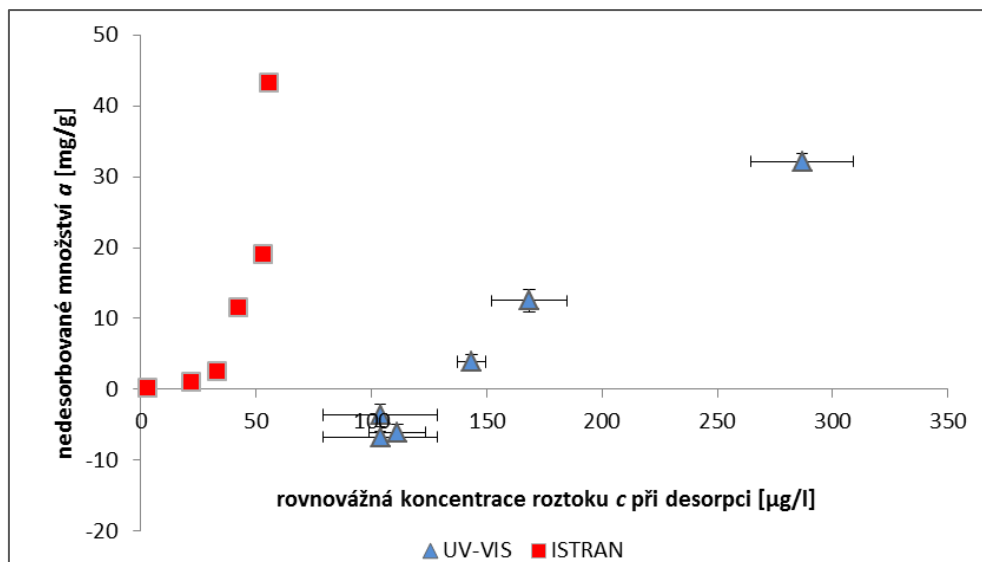
V případě výsledků stanovených metodou průtokové coulometrie dále plyne, že se ze všech počátečních roztoků vždy nasorbovalo na lignit více jak 80 % fosforečnanových iontů, což vypovídá o značné sorpční afinitě lignitu k fosforečnanům ve studovaném koncentračním rozsahu. Z toho lze usuzovat, že fosforečnanový iont z roztoku je k lignitu silně poután chemickou vazbou, kterou těžko naruší jakákoliv složka uvolněná z lignitu. Nejbližší podobnost výsledku obou metod se shoduje pouze u nejkonzentrovanejších roztoků, viz. Obrázek 19.



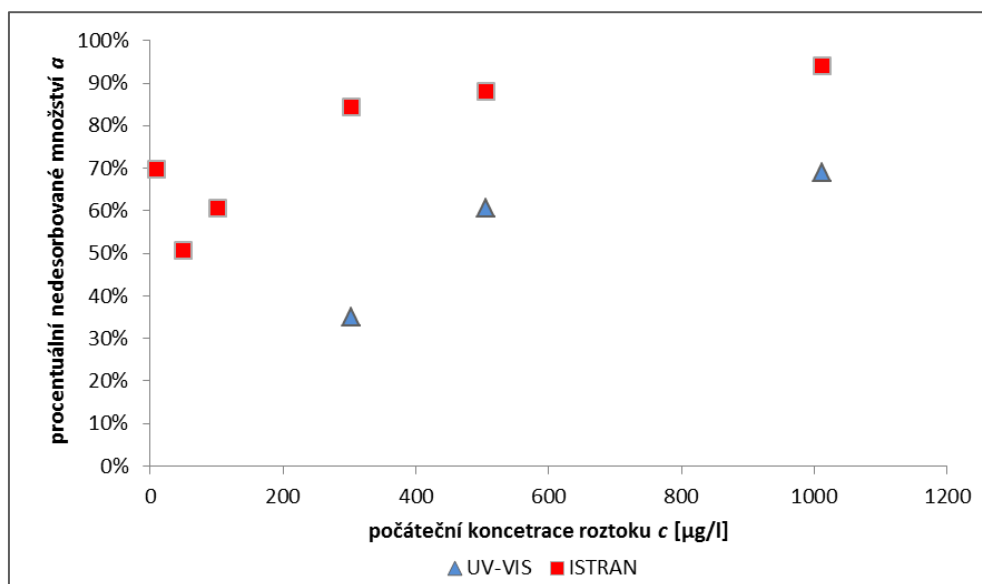
Obrázek 19 Závislost procentuálního nasorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku

Také desorpční závislosti, stanovené metodou průtokové coulometrie, vykazují podobný charakter jako v případě dusičnanů. Nedesorbované (desorpci neuvolněné) množství fosforečnanů exponenciálně vzrůstá s rovnovážnou koncentrací roztoku po desorpci, viz. Obrázek 20. Stejně jako v případě dusičnanů lze říct, že lignit s největším množstvím sorbovaného iontů nejméně podléhá

desorpčnímu procesu, přičemž tento charakter při sestupném nasorbovaném množství velmi pomalu slábne. Desorpce začíná být z celého studovaného rozsahu více patrná až od posledních třech vzorků o nejméně nasorbovaném množství, viz. Obrázek 21. Správnost desorpčních parametrů, stanovených metodou UV-VIS je opět diskutabilní v důsledku již několikrát zmiňovaných chyb měření.



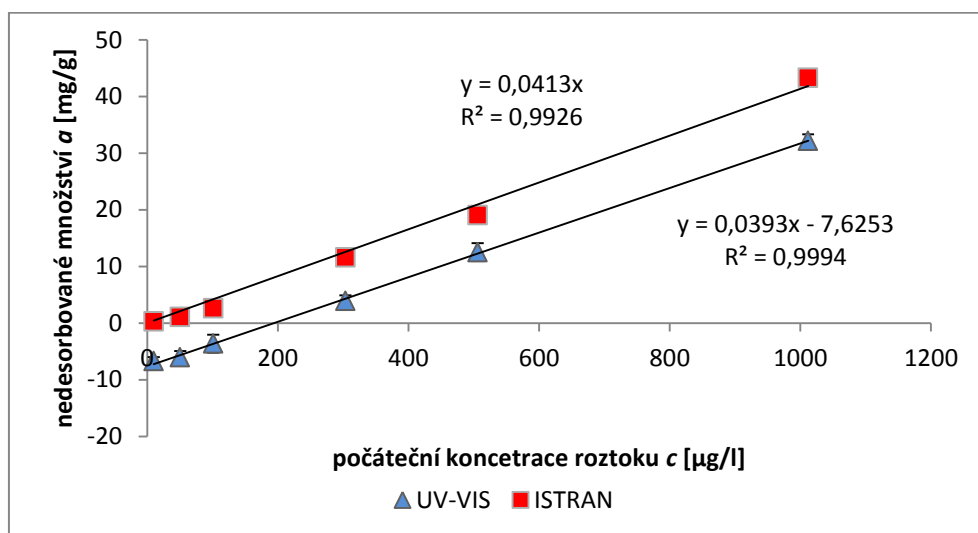
Obrázek 20 Závislost nedesorbovaného množství na rovnovážné koncentraci roztoku po desorpci



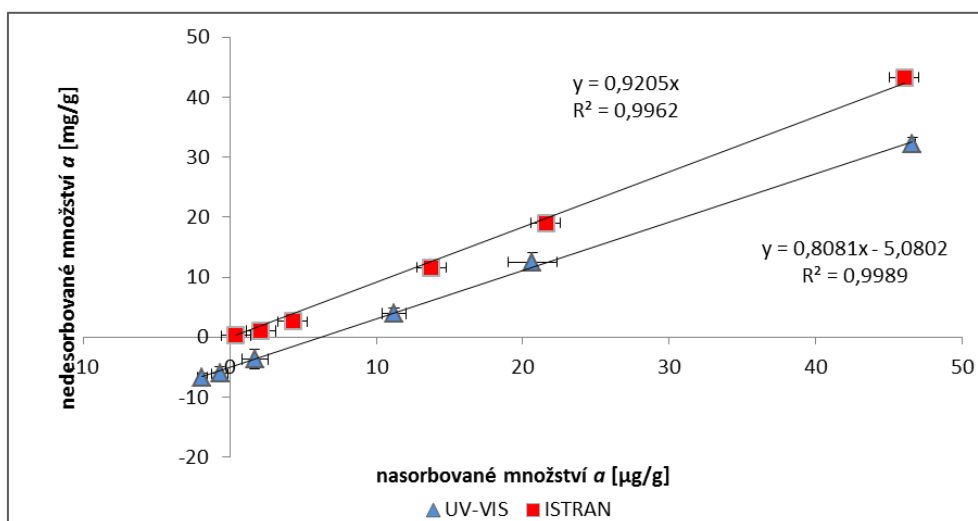
Obrázek 21 Závislost procentuálního nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku

Vynesení závislosti nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku z hodnot ISTRAMU znázorněné na Obrázek 22, lze pozorovat opět lineární závislost, která je téměř shodná s výše již uvedenou závislosti nasorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku (Obrázek 17). Tím je opět dokázán fakt, že při sorpčním procesu je velmi značně uplatněna adsorpce vůči

desorpci. Tento důkaz byl dále ověřen vynesáním závislosti nedesorbovaného množství na nasorbovaném množství, která byla také lineární (viz. Obrázek 23). V případě porovnání metody UV-VIS lze vidět, že lineární rozsah nabyl v případě desorpce nižších hodnot, což vystihuje větší účinnost desorpčního procesu při této metodě. I přes tento rozdíl, je v tomto procesu sorpce značně silnější adsorpce nad desorpci, při níž vzniká pravděpodobně pevná chemická vazba.



Obrázek 22 Závislost nedesorbovaného množství na počáteční koncentraci roztoku



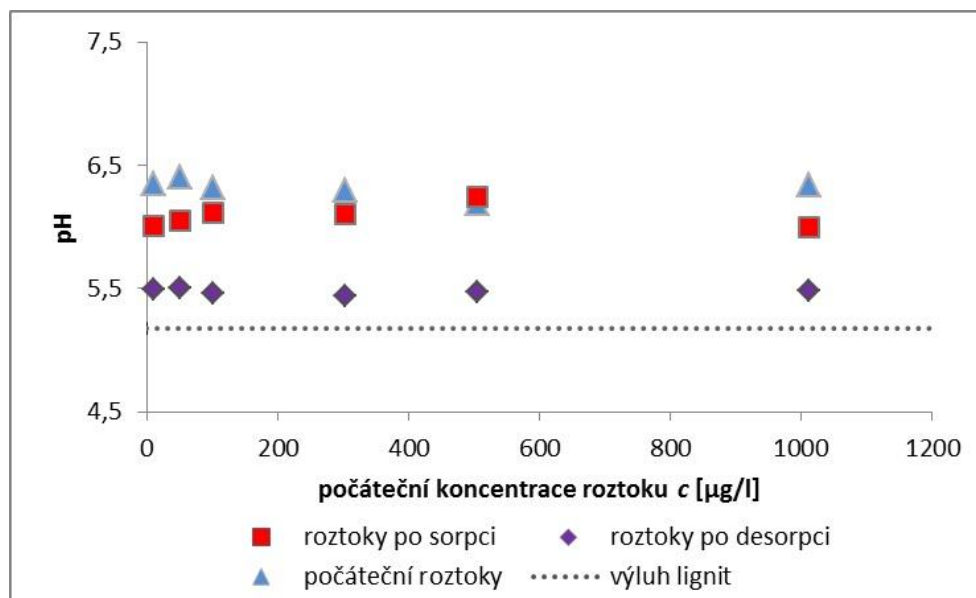
Obrázek 23 Závislost nedesorbovaného množství na nasorbovaném množství

4.2.2 Vliv sorpce na pH

Byla vytvořena závislost pH všech roztoků účastněných procesu sorpce na jejich počáteční koncentraci (viz. Tabulka 10). Obrázek 24 znázorňuje, že roztoky počátečních koncentrací vykazovaly před sorpcí opět nejvyšší hodnotu pH jako tomu bylo i u dusičnanů, jen s tím rozdílem, že počáteční hodnota pH fosforečnanů byla mírně vyšší. Po sorpčním procesu opět klesla hodnota pH, pouze u počáteční roztok II_p vzrostla hodnota pH výše, která bude nejspíš způsobena chybou měření. Při desorpci opět hodnota pH klesla a to nejspíš díky výluhu z lignitu.

Tabulka 10 Výsledné hodnoty pH všech roztoku sorpčního procesu

Roztok K_2HPO_4	pH					
	I_p	II_p	III_p	IV_p	V_p	VI_p
Počáteční	6,342	6,158	6,293	6,314	6,405	6,351
Po adsorpci	5,998	6,241	6,108	6,118	6,051	6,006
Po desorpci	5,480	5,474	5,442	5,458	5,508	5,491



Obrázek 24 Závislost pH vzorku na počáteční koncentraci roztoku

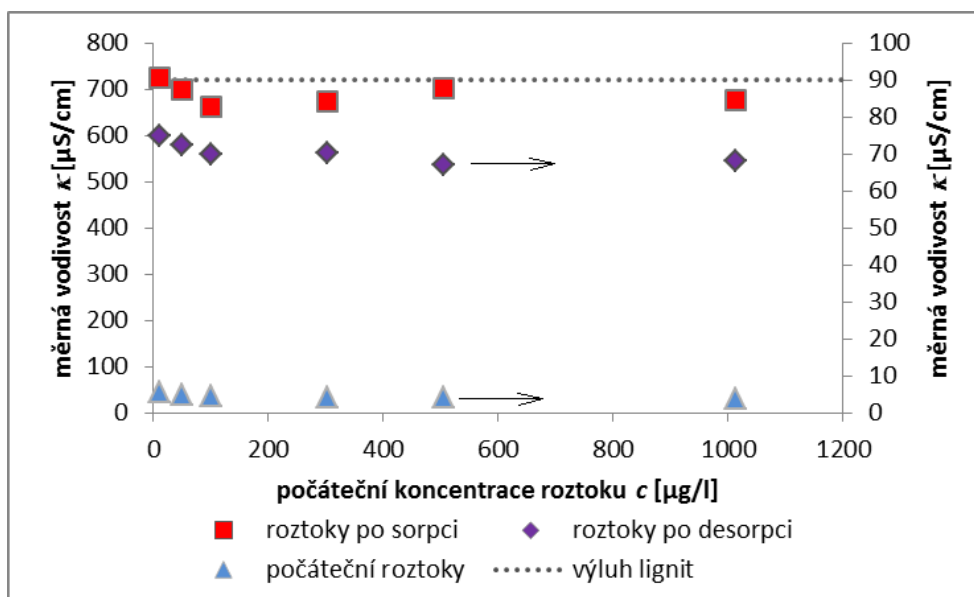
4.2.3 Vliv sorpce na vodivost

Byla vytvořena grafická závislost měrné vodivosti všech účastněných roztoků procesu na počáteční koncentraci (viz. Tabulka 11). Roztoky počátečních koncentrací vykazovaly před sorpcí nejnižší hodnotu měrné vodivosti, viz. Obrázek 25. Při sorpci došlo k značnému nárůstu vodivosti, na kterou

měl opět značný vliv výluh a uvolněné kationty vodíku z lignitu. Po desorpci hodnota vodivosti opět rapidně klesla, jako tomu bylo u dusičnanů.

Tabulka 11 Výsledné hodnoty měrné vodivosti všech roztoku sorpčního procesu

Roztok K_2HPO_4	κ [$\mu S/cm$]					
	I_P	II_P	III_P	IV_P	V_P	VI_P
Počáteční	3,8	4,2	4,3	4,7	4,8	5,5
Po adsorpci	675,3	702,0	673,3	662,7	698,0	726,0
Po desorpci	68,1	66,9	70,4	69,8	72,5	74,9



Obrázek 25 Závislost měrné vodivosti vzorku na počáteční koncentraci roztoku

5 Závěr

Byla provedena experimentální studie sorpce dusičnanů a fosforečnanů na jihomoravském lignitu. Hodnoty nasorbovaného množství daného vzorku dusičnanu na lignitu byly vyhodnoceny pouze metodou průtokové coulometrie. Metoda ISE byla použita, ale výsledné hodnoty elektromotorického napětí měřených vzorků byly nižší, než rozmezí hodnot standartních roztoku. Z tohoto důvodu nebylo možné porovnat výsledné parametry pomocí těchto dvou metod. Z výsledku průtokové coulometrie lze komentovat, že za dobu 24 h sorpce se téměř vždy na lignit nasorbovalo 50 % dusičnanů z roztoku o dané počáteční koncentraci. Pouze u počátečního roztoku o nejnižší koncentraci se nasorbovalo na lignit pouze 30 %. Dále bylo prokázáno, že desorpce je nejméně účinná na lignitech, jejichž nasorbované množství bylo sorbováno z prvních třech nejkoncentrovanějších počátečních roztoku. Jinak řečeno, čím je více lignit nasorbovaný, tím méně podléhá desorpci. Z celkových výsledků všech vzorků, lze z výsledné závislosti nasorbovaného množství na nedesorbovaném množství říct, že v sorpčním procesu převládá adsorpce nad desorpci.

Sorpční parametry fosforečnanu byly stanoveny pomocí metod UV-VIS a průtokové coulometrie. UV-VIS metoda byla opět zatížena chybou a to hlavně u prvních třech počátečních roztoků s nejmenší koncentrací vlivem hnědého zákalu uvolněného z lignitu a nízké koncentrace roztoků na hranici citlivosti metody. Adsorpční grafické závislosti výsledných parametrů z průtokové coulometrie byly srovnatelné s grafickými závislostmi dusičnanů, jen s tím rozdílem, že ze všech počátečních roztoků se k lignitu nasorbovalo přes 80 % fosforečnanů z roztoku. Výsledné závislosti opět ukazují, že v sorpčním procesu značně převládá adsorpce nad desorpci. Výsledek studie značně dává najevo lepší sorpční potenciál fosforečnanů než dusičnanů k lignitu.

V navazující experimentální studii by bylo vhodné ověřit stanovené sorpční a desorpční parametry další analytickou metodou a zároveň se zaměřit na širší koncentrační rozsah zdrojových roztoků. Vhodné by také bylo studovat sorpčního proces při různých teplotách, vlivu konkurenčních iontů a sledovat kinetický charakter sorpčních i desorpčních procesů. Měl by se také ověřit vliv navážky, případně fyzické formy (velikost částic apod.) použitého lignitu. Desorpční účinek na sorbovaný lignit by bylo vhodné provádět opakovaně.

Shrnutím lze říct, že lignit vykazuje jistý potenciál coby nosič anorganického hnojiva, přestože koncentrace iontů aplikovaných na lignit v této studii byly pro přímé aplikace nízké. Přesto byl ověřen sorpční potenciál lignitu k oběma nutrientům. Díky jeho malého desorpčního účinku, lze docílit rovnovážného uvolňování hnojiva do půdy, čímž by rostliny nebyly přehnojovány a naopak by využily veškeré hnojivo. To má i další příznivý vliv na šetrnost hnojení ve vztahu k podzemním vodám, do kterých by se tak nedostávaly složky hnojiva, které rostlina nestačila vstřebat.

Literatura

- [1] Geofond, *Lignit* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupný z: <geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/lignit.html>
- [2] VŠB – Institut geologického inženýrství, *Ložiska nerostů – energetické suroviny* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_energetickych_surov.html>
- [3] Pehlivan, E., Arslan, G.: Removal of metal ions using lignite in aqueous solution – Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*, 2007, roč. 88, č. 1, s. 99-106.
- [4] Mikulášová, B., Lapčík, L.: Lignite – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, s. 160-168. ISSN 1213-7103.
- [5] Skokanová, M., Dercová, K.: Humínové kyseliny. Původ a struktúra. *Chemické Listy*. 2008, vol. 102, s. 262-268. ISSN 1213-7103.
- [6] SD – Humatex, a.s., *Humínové látky* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.sdas.cz/showdoc.do?docid=244>
- [7] Příbyl, O., Borecká, L.: Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chemické Listy*. 2011, vol. 105, s. 913-917.
- [8] Dušák, V.: *Hnědé uhlí a norma ČSN 1928* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.tzb-info.cz/3173-hnede-uhli-a-norma-csn-iso-1928>
- [9] Honek, J., Staněk, F.: Uhelné sloje v jihomoravském lignitovém revíru, *Acta Montanistica Slovaca*. 2009, roč. 14, č. 1, s. 43-54
- [10] Diamo, *Jihomoravské lignitové doly Hodonín* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.diamo.cz/hodonin>
- [11] Pekař, M., Klučáková, M.: Alternativní neenergetické aplikace lignitu. *Chemagazín* 2003, roč. 1, č. 1. s. 8-10. ISSN 1210-7409
- [12] Su-dong, Y., Xiu-xiang, T.: Bio-solubilization of Chinese lignite II. *Mining Science and Technology*, 2009, roč. 3, č. 19. s. 358-362.
- [13] Vysoká škola chemicko-technická v Praze, *Adsorpce* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k24.adsorpce.pdf>
- [14] Pechoušek, J.: *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu* [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [15] Pekař, M., Klučáková, M.: *Fyzikální chemie a fotochemie*, vyd. Vysoké učení technické v Brně, 2003, Brno, s. 78-79. ISBN 80-214-2470-2.
- [16] Slavík, R.: Adsorpce tartrazinu z vodných roztoků [online]. [cit. 23. 3. 2012].
Dostupné z: <www.uiozp.ft.utb.cz/studmat/2012210132040/Adsorpce2.pdf>

- [17] Hranoš, P.: *Stroje a zařízení v chemickém průmyslu*, vyd. Pavel Klouda, 2001, Ostrava, s. 61-63. ISBN 80-902155-7-2.
- [18] NOVÁK, P.: *Fyzikální chemie II*, vyd. Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. s 259-266. ISBN 80-7080-436-X.
- [19] Jochová, M., Vopálka, D.: Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents. *Fuel*, 2004, roč. 9, č. 83, s. 1197-1203.
- [20] Havelcova, M., Pekař, M.: Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of hazardous materials*, 2009, roč. 161, č. 1, s. 559–564. ISSN 0304-3894.
- [21] Rehman, F.: Batch and Column Studies for the Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solution onto Lignite. *Multi Science Publishing*, 2011, roč. 29, č. 1, s. 83-98. ISSN 0263-6174.
- [22] Milicevic, S., Babic, B.: Removal of copper from aqueous solutions by low cost adsorbent-Kolubara lignite. *Fuel Processing Technology*, 2012, roč. 95, s 1-7. ISSN 0378-3820.
- [23] Mohan, D., Chander, S.: Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, roč. 299, č. 1, s. 76-87.
- [24] Karace, S., Bayrak, R.: Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. *Energy Conversion and Management*, 2005, roč. 46, č. 1, s. 33-46.
- [25] Saad, R., Hamoudi, S.: Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, roč. 311, č. 1, s. 375-381.
- [26] Zhu, Z., Zhan, Y.: Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 2011, roč. 186, č. 2-3, s. 1972-1978. ISSN 1873-3336.
- [27] Song, H., Cho, D.: Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 2011, roč. 175, s. 298-305.
- [28] Srasra, E., Hamdi, N.: Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, roč. 24, č. 4, s. 617-623.
- [29] Han, Y., Yang, Y.: Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, 2006, roč. 51, č. 2, s. 193-200.
- [30] Zhong-liang, S., Fu-mei, L.: Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Materials*, 2011, roč. 26, č. 4, s. 299-306.

Seznam příloh

Tabulka 12 Koncentrace a množství dusičnanů první řady v průběhu celého sorpčního procesu (ISTRAN)

Roztok KNO_3	Počáteční	Po adsorpci		Po desorpci		
	$c_z [\mu g/l]$	$m_z [\mu g]$	$c_a [\mu g/l]$	$m_a [\mu g]$	$c_d [\mu g/l]$	$m_d [\mu g]$
I _{N1}	1 054,00	52,70	498,26	24,91	28,80	1,44
II _{N1}	527,00	26,35	230,05	11,50	25,58	1,28
III _{N1}	210,80	10,54	95,71	4,79	20,55	1,03
IV _{N1}	105,40	5,27	56,96	2,85	17,63	0,88
V _{N1}	52,70	2,64	26,77	1,34	13,88	0,69
VI _{N1}	10,54	0,53	7,21	0,36	1,96	0,10

Tabulka 13 Sorbovaná množství dusičnanů první řady v průběhu celého sorpčního procesu (ISTRAN)

KNO_3	Počáteční	Po adsorpci		Po desorpci			
	$m_z [\mu g]$	$m_a [\mu g]$	$a_a [\mu g/g]$		$m_d [\mu g]$	$a_d [\mu g/g]$	
I _{N1}	52,7	27,79	28,65	54,4%	26,35	27,17	51,6%
II _{N1}	26,35	14,85	15,11	57,3%	13,57	13,8	52,4%
III _{N1}	10,54	5,75	5,73	54,4%	4,73	4,71	44,7%
IV _{N1}	5,27	2,42	2,39	45,4%	1,54	1,52	28,8%
V _{N1}	2,64	1,3	1,24	47,0%	0,6	0,57	21,6%
VI _{N1}	0,53	0,17	0,16	30,2%	0,07	0,07	13,2%

Tabulka 14 Koncentrace a množství fosforečnanů v průběhu celého sorpčního procesu (ISTRAN)

Roztok K_2HPO_4	Počáteční	Po adsorpci		Po desorpci		
	$c_z [\mu g/l]$	$m_z [\mu g]$	$c_a [\mu g/l]$	$m_a [\mu g]$	$c_d [\mu g/l]$	$m_d [\mu g]$
I _P	1 012,00	50,60	96,96	4,85	55,34	2,77
II _P	506,00	25,30	59,43	2,97	52,78	2,64
III _P	303,60	15,18	32,13	1,61	42,43	2,12
IV _P	101,20	5,06	17,74	0,89	32,96	1,65
V _P	50,60	2,53	6,67	0,33	21,66	1,08
VI _P	10,12	0,51	1,18	0,06	2,70	0,14

Tabulka 15 Sorbovaná množství fosforečnanů v průběhu celého sorpčního procesu (ISTRAN)

K_2HPO_4	Počáteční	Po adsorpci			Po desorpci		
	$m_z [\mu g]$	$m_a [\mu g]$	$a_a [\mu g/g]$		$m_d [\mu g]$	$a_d [\mu g/g]$	
I _P	50,6	45,75	46,07	91,0%	42,99	43,28	85,5%
II _P	25,3	22,33	21,6	85,4%	19,69	19,04	75,3%
III _P	15,18	13,57	13,76	90,6%	11,45	11,61	76,5%
IV _P	5,06	4,17	4,29	84,8%	2,53	2,59	51,2%
V _P	2,53	2,2	2,13	84,2%	1,11	1,08	42,7%
VI _P	0,51	0,45	0,42	82,4%	0,31	0,29	56,9%

Tabulka 16 Koncentrace a množství fosforečnanů v průběhu celého sorpčního procesu (UV-VIS)

Roztok K_2HPO_4	Počáteční	Po adsorpci		Po desorpci		
	$c_z [\mu g/l]$	$m_z [\mu g]$	$c_a [\mu g/l]$	$m_a [\mu g]$	$c_d [\mu g/l]$	$m_d [\mu g]$
I _P	1 012,00	50,60	86,05	4,30	286,83	14,34
II _P	506,00	25,30	78,88	3,94	168,51	8,43
III _P	303,60	15,18	82,46	4,12	143,42	7,17
IV _P	101,20	5,06	68,12	3,41	103,98	5,20
V _P	50,60	2,53	64,54	3,23	111,15	5,56
VI _P	10,12	0,51	50,20	2,51	103,98	5,20

Tabulka 17 Sorbovaná množství fosforečnanů v průběhu celého sorpčního procesu (UV-VIS)

K_2HPO_4	Počáteční	Po adsorpci			Po desorpci		
	$m_z [\mu g]$	$m_a [\mu g]$	$a_a [\mu g/g]$		$m_d [\mu g]$	$a_d [\mu g/g]$	
I _P	50,60	46,30	46,61	92,1%	31,96	32,18	63,6%
II _P	25,30	21,36	20,67	81,7%	12,93	12,53	49,5%
III _P	15,18	11,06	11,21	73,8%	3,89	3,94	25,9%
IV _P	5,06	1,65	1,71	33,9%	-3,54	-3,63	-71,7%
V _P	2,53	-0,70	-0,68	-26,8%	-6,25	-6,05	-239,2%
VI _P	0,51	-2,00	-1,88	-368,0%	-7,20	-6,70	-1 314,3%

Tabulka 18 Výsledné hodnoty napětí vzorků roztoků druhé koncentrační řady (ISE)

<i>Roztok KNO₃</i>	<i>c [g/l]</i>	<i>m [g]</i>	<i>U [mV]</i>
I _{N2}	0,105 4	0,005 270	181,45
II _{N2}	0,052 7	0,002 635	178,85
III _{N2}	0,010 54	0,000 527	182,55
IV _{N2}	0,005 27	0,000 264	179,90

Tabulka 19 Hodnoty napětí standardů (ISE)

<i>Standard KNO₃</i>	I	II	III	IV	V	VI
<i>c [g/L]</i>	0,102 00	0,046 00	0,010 20	0,004 60	0,001 02	0,000 46
<i>U [mV]</i>	216,3	221,9	241,5	246,6	252	257,5

Tabulka 20 Hodnoty pH, vodivosti a napětí výluhů z lignitu

<i>Lignit</i>	<i>m[g]</i>	<i>V(H₂O)[l]</i>	<i>pH</i>	<i>κ[μS/cm]</i>	<i>U [mV]</i>
X1	0,972	0,05	5,093	687	192,7
X2	1,127	0,05	4,894	771	185,1
X3	1,002	0,05	5,545	699	205,1